

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-246581

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 08-070961

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 01.03.1996

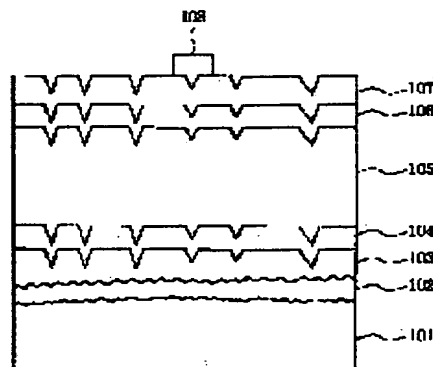
(72)Inventor : MATSUDA KOICHI
MATSUYAMA FUKATERU

(54) PHOTOVOLTAIC ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photovoltaic element whose workability, durability and the like are enhanced, which reduces a leakage current and whose conversion efficiency is enhanced by a method wherein a hole is formed on the surface of a transparent conductive layer and the diffusion reflectance of light at a specific wavelength on the surface of a rear reflection layer is set at a prescribed value.

SOLUTION: A rear reflection layer 102, a transparent electrode layer 103, an n-type semiconductor layer 104, an i-type semiconductor layer 105, a p-type semiconductor layer 106, a transparent electrode layer 107 and a pyroelectric electrode 108 are formed on a substrate 101. Holes are formed so as to be dispersed on the surface of the transparent electrode layer 103. Since the holes are formed, light is confined inside a photovoltaic element, and an open voltage and a fill factor are enhanced while a high, short-circuit current is being maintained. When uneven parts on the surface are too large at the initial stage of the crystal growth of the rear reflection layer 102, the particle size of a crystal becomes too small. When the surface of the rear reflection layer 102 is formed as a mirror surface, the reflection layer is stripped easily from the transparent conductive layer 103. The diffusion reflectance at a wavelength of 800nm on the surface of the rear reflection layer 102 is set at 3% or higher and 50% or lower.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	28.02.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	06.04.1999
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2984595
[Date of registration]	24.09.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	11-07783
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	06.05.1999
[Date of extinction of right]	

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-246581

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 31/04

技術表示箇所

F
M

審査請求 有 請求項の数14 F D (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平8-70961

(22) 出願日 平成8年(1996)3月1日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 松田 高一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(72) 発明者 松山 深照

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

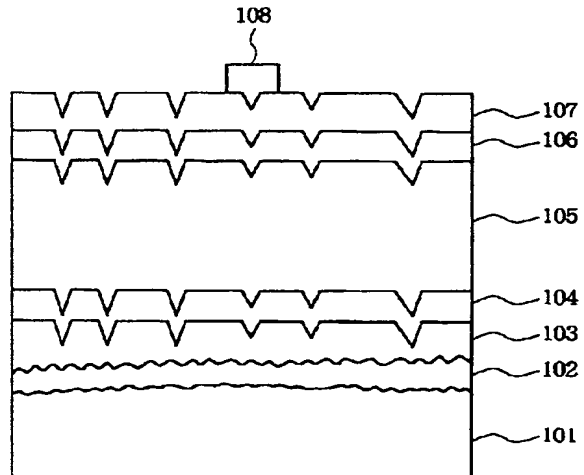
(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

(54) 【発明の名称】 光起電力素子

(57) 【要約】

【課題】 裏面拡散反射によって高い光電変換効率を維持しつつ、加工性と歩留りと信頼性を高めた光起電力素子を提供する。

【解決手段】 基板、裏面反射層、透明導電層及び光電変換層を有する光起電力素子において、透明導電層の表面が穴を有し、裏面反射層の波長800nmの光の拡散反射率が3%以上50%以下とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板、裏面反射層、透明導電層及び光電変換層を有する光起電力素子において、透明導電層の表面が穴を有し、裏面反射層の表面の波長800nmの光の拡散反射率が3%以上50%以下であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項2】 前記穴の平均直径d、平均深さh、平均密度ρについて、

$$C_1 = h/d$$

$$C_2 = \rho \times d^2$$

を定義したとき、dが0.05μmから2μm、かつC₁が0.2から0.9、かつC₂が0.02から1.0であることを特徴とする請求項1記載の光起電力素子。

【請求項3】 基板上に裏面反射層、透明導電層及び光電変換層を順次積層した光起電力素子において、裏面反射層上にスパッタ法により、成膜時の基板温度を200から450℃、圧力を5から20mTorr、ターゲットに印加する電力をDC-350から-450VまたはRF100から400Wの条件下で形成した透明導電層が穴を有し、かつ該穴の平均直径d、平均深さh、平均密度ρについて、

$$C_1 = h/d$$

$$C_2 = \rho \times d^2$$

を定義したとき、dが0.05μmから2μm、かつC₁が0.2から0.9、かつC₂が0.02から1.0であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項4】 基板上に裏面反射層、透明導電層及び光電変換層を有する光起電力素子において、エッチングによって穴を形成した透明導電層の該穴の平均直径d、平均深さh、平均密度ρについて、

$$C_1 = h/d$$

$$C_2 = \rho \times d^2$$

を定義したとき、dが0.05μmから2μm、かつC₁が0.2から0.9、かつC₂が0.02から1.0であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項5】 前記穴が円錐状もしくは角錐状であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項6】 前記基板の拡散反射率が3%以上50%以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項7】 前記基板がステンレスからなることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項8】 前記裏面反射層が、金、銀、銅、アルミニウムまたはマグネシウムから選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項9】 前記裏面反射層が、更にシリコンを含むことを特徴とする請求項8記載の光起電力素子。

【請求項10】 前記裏面反射層が複数の層を積層した構造であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項11】 前記透明導電層が、酸化亜鉛を含むことを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項12】 前記光電変換層の表面に、更に穴が形成されていることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光起電力素子。

10 【請求項13】 前記光電変換層が複数の層を積層した構造であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項14】 前記光電変換層が非単結晶半導体からなることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、裏面反射層を有する光起電力素子に関する。

20 【0002】

【従来の技術】従来より、光起電力素子の変換効率を増大させるために、光電変換層の光入射側の反対側に金属反射層を設けて、入射光を有効利用することが知られている。また、金属反射層と光電変換層の間に透明導電層を設けることにより、金属反射層の成分が光電変換層へ拡散するのを防ぐと同時に、光電変換層に短絡が生じた場合、過剰電流が流れるのを防ぐことができ、更に光電変換層の密着性が向上することが知られている。これは、例えば特公昭59-43101号公報、特公昭60-41878号公報、特公昭60-84888号公報に開示されている。また金属層と光電変換層の間にTiO₂の透明導電層を介在させることが、Y. Hamakawa, et. al, Appl. Phys. Lett., 43 (1983) p644に開示されている。

30

【0003】更に、該透明導電層の表面を微細な凹凸形状とするいわゆるテクスチャー構造とすることにより、透明導電層と光電変換層の界面で光が散乱されて、より有効な光吸収を図ることが知られている。これは例えばT. Toedje, et. al, Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. (1982) p1425に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような構成の裏面電極を採用して、実際に光起電力素子を製造しようすると加工性や耐久性の観点で、いくつかの問題点が出てきた。

40

【0005】一つには、従来のいわゆるテクスチャー構造と呼ばれる典型的な凹凸形状は、T. Tiedje, et. al, Proc. 16th IEEE Phot

ovoltaic Specialist Conf.
(1982) p1423に図示されているような、ピラミッド形の凹凸を有するものが、光閉じ込め効果が優れていると考えられてきた。しかし、このような表面形状の基板上に透明導電層を形成すると透明導電層の表面もピラミッド形の凹凸を有するため、裏面反射層と半導体層の間に透明導電層を介在させても、半導体層の欠陥部分等を通して光起電力素子のリーク電流が増加し、光起電力素子の製造の歩留まりが低下することがあった。また、ピラミッド形の凹凸を有する表面に形成された半導体層は、鏡面の表面に形成された半導体層に比べて実効的な膜厚が薄くなるため、もともと薄く設計されたドーピング層等がさらに薄くなり、鏡面の基板表面に形成された光起電力素子に比べて、光起電力素子の開放電圧(V_{oc})とフィルファクター(FF)が低下する場合があった。

【0006】また、例えばAgやCuを裏面金属反射層として用いた場合、湿度が高く、かつ裏面金属反射層に正のバイアス電圧がかかった場合、AgやCuをマイグレーションを起こして、光入射側の電極を導通し、光起電力素子がシャント(短絡)することがわかった。この現象は、裏面金属反射層の光の波長程度の大きさの凹凸形状(テクスチャー構造)を有する場合に顕著であった。

【0007】また、Alを裏面金属反射層として用いた場合、AgやCuのようなマイグレーションは起こさないが、テクスチャー構造を形成すると、反射率が低下することがある。さらに、テクスチャー構造のAlに透明導電層を積層すると著しく反射率が低下する場合があった。

【0008】一方、もともと光起電力素子用の基板は、特性や歩留まりの点から、できるだけ表面粗さが小さく鏡面に近いものが好まれて用いられてきた。しかしながら、裏面反射層もしくは基板および裏面反射層を凹凸形状ではなく、拡散反射率1%以下の鏡面に形成した場合は、透明導電層の表面も平坦になり、裏面で光の散乱が少ないので、半導体層の光吸収が十分でないという問題と、基板および裏面電極の材質の組み合わせによっては、基板と裏面反射層あるいは裏面反射層と透明導電層あるいは透明導電層と半導体の密着性が不十分で、光起電力素子の加工工程で、各層のいずれかの界面ではがれを生じやすいという問題があった。また、基板を鏡面に研磨することは、基板の製造コストを増大させ、光起電力素子の製造コストを増大させるという問題もあった。

【0009】以上のような問題点は、樹脂フィルムやステンレス等の低コストな基板を用いたり、半導体層の形成速度を上げて生産速度を上げる等して、実用化に適した低コストな製造工程を採用した場合には、特に顕著であり、光起電力素子の製造の歩留まりを下げる要因になっていた。

【0010】(発明の目的)本発明の目的は、透明導電層まで含めた基板を新しい構造にすることによって、上述したような、加工性や歩留まりや耐久性の問題点を解決して、なおかつ半導体層の光吸収を増大させ、実用に適した低いコストでありながら、高い歩留まりで生産でき、信頼性が高くかつ光電変換効率の高い薄膜光起電力素子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した加工性や信頼性の問題点を克服し、半導体層の光吸収を増大させつつ、なおかつ加工性や信頼性に優れた光起電力素子を得るために、裏面反射層および裏面反射層と半導体層の間に介在させる透明導電層の新しい構造および形成方法を鋭意検討した結果、以下のような構成を備えた本発明の光起電力素子によって達成できた。

【0012】すなわち、基板上に裏面反射層、透明導電層及び光電変換層を順次積層した光起電力素子において、透明導電層の表面が穴を有し、裏面反射層の表面の波長800nmの光の拡散反射率が3%以上50%以下であることを特徴とする光起電力素子とする。

【0013】また、基板上に裏面反射層、透明導電層及び光電変換層を順次積層した光起電力素子において、透明導電層の表面が穴を有し、該穴の平均直径 d 、平均深さ h 、平均密度 ρ について、 $C_1 = h/d$ $C_2 = \rho \times d^2$ を定義したとき、 d が0.05 μ mから2 μ m、かつ C_1 が0.2から0.9、かつ C_2 が0.02から1.0とする。

【0014】また、前記条件を有する穴を有する透明導電層を裏面反射層上にスパッタ法により、成膜時の基板温度を200から450 $^{\circ}$ C、圧力を5から20mTorr、ターゲットに印加する電力をDC-350から-450VまたはRF100から400Wの条件下で形成する。

【0015】更に、以下の特徴を有する光起電力素子とする。

【0016】前記穴が円錐状もしくは角錐状とする。

【0017】前記基板の拡散反射率が3%以上50%以下とする。

【0018】前記基板をステンレスとする。

【0019】前記裏面反射層が、金、銀、銅、アルミニウムまたはマグネシウムから選ばれる少なくとも1種を有する。

【0020】前記裏面反射層が、更にシリコンを含む。

【0021】前記裏面反射層が複数の層を積層した構造とする。

【0022】前記透明導電層が、酸化亜鉛を含む。

【0023】前記光電変換層の表面に、更に穴が形成されている。

【0024】前記光電変換層が複数の層を積層した構造とする。

【0025】前記光電変換層が非単結晶半導体からなる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら、本発明の光起電力素子の構成とその製造方法をさらに詳しく説明する。

【0027】図1は、本発明の概念を詳しく説明するための、光起電力素子の断面図の一例である。ただし、本発明は図1の構成の光起電力素子に限られるものではない。図1において、101は基板、102は裏面金属反射層、103は透明導電層、104はn型半導体層、105はi型半導体層、106はp型半導体層、107は透明電極、108は集電電極である。また、図1はp型半導体層側から光入射する構成であるが、n型半導体層側から光入射する構成の光起電力素子の場合、104がp型半導体層、106がn型半導体層となる。

【0028】また、基板101と裏面金属反射層102の間に裏面金属反射層の基板に対する密着性を向上させる密着層を挿入しても良い。

【0029】また図2は、本発明の概念を詳しく説明するための、スタック型の光起電力素子の断面図の一例である。図2の本発明のスタック型の光起電力素子は、3つのpin接合で積層された構造をしており、215は光入射側から数えて第一のpin接合、216は第二のpin接合、217は第三のpin接合である。これら3つのpin接合は、基板201上に裏面金属反射層202と透明導電層203を形成し、その上に積層されたものであり、3つのpin接合の最上部に、透明電極213と集電電極214が形成されて、スタック型の光起電力素子を形成している。そして、それぞれのpin接合は、n型半導体層204、207、210、i型半導体層205、208、211、p型半導体層206、209、215から成る。また、図1の光起電力素子と同様に光の入射方向によって、ドーピング層や電極の配置が入れ替わることもある。

【0030】以下、本発明の光起電力素子の各層について形成する順に詳しく説明する。

【0031】(基板)本発明に好適な基板としては、光起電力素子のリーク電流を抑え、高い製造の歩留まりを維持しつつ、また、裏面反射層との密着性を高めるため、その表面形状に好適な範囲である。すなわち、基板の表面は鏡面ではなく、またピラミッド型の凹凸が形成されたものでもなく、3%以上50%以下の拡散反射率をもつ適度な表面粗さをもつものが好適に使用される。基板が、このような表面形状をもつことによって、光起電力素子のリーク電流を抑え、裏面反射層との密着性を高めて、光起電力素子の製造の歩留まりを向上させ、耐候性、耐久性を向上させることができる。ただし、裏面金属反射層の膜厚が厚く所望の拡散反射率を形成しうる場合は、上述の範囲以外の拡散反射率をもつ基板でも使

用可能である。

【0032】また、基板の材質としては、単結晶質もしくは非単結晶質のものであってもよく、さらにそれらは導電性のものであっても、また電気絶縁性のものであってもよい。さらには、それらは透光性のものであっても、また非透光性のものであってもよいが、変形、歪みが少なく、所望の強度を有するものであることが好ましい。具体的にはFe、Ni、Cr、Al、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb等の金属またはこれらの合金、例えば真鍮、ステンレス鋼等の薄板及びその複合体、及びポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、エポキシ等の耐熱性合成樹脂のフィルムまたはシート又はこれらとガラスファイバー、カーボンファイバー、ホウ素ファイバー、金属繊維等との複合体、及びこれらの金属の薄板、樹脂シート等の表面に異種材質の金属薄膜及び/またはSiO₂、Si₃N₄、Al₂O₃、AlN等の絶縁性薄膜をスパッタ法、蒸着法、鍍金法等により表面コーティング処理を行ったものおよび、ガラス、セラミックなどが挙げられる。以上の材質の中でもステンレスは、加工性、耐久性の点で特に優れている。

【0033】また、基板が金属等の電気導電性である場合には直接電流取り出し用の電極としても良いし、合成樹脂等の電気絶縁性である場合には堆積膜の形成される側の表面にAl、Ag、Pt、Au、Ni、Ti、Mo、W、Fe、V、Cr、Cu、ステンレス、真ちゅう、ニクロム、SnO₂、In₂O₃、ZnO、ITO等のいわゆる金属単体又は合金、及び透明導電性酸化物(TCO)を鍍金、蒸着、スパッタ等の方法であらかじめ表面処理を行って電流取り出し用の電極を形成しておくことが望ましい。

【0034】勿論、基板が金属等の電気導電性のものであっても、長波長光の基板表面上での反射率を向上させたり、基板材質と堆積膜との間で構成元素の相互拡散を防止する等の目的で異種の金属層等を前記基板上の堆積膜が形成される側に設けても良い。

【0035】基板の形状は、板状、長尺ベルト状、円筒状等であることができ、その厚さは、所望通り光起電力素子を形成し得るように適宜決定するが、光起電力素子として可撓性が要求される場合、または基板の側より光入射がなされる場合には、基板としての機能が充分に発揮される範囲内で可能な限り薄くすることが出来る。しかしながら、基板の製造上及び取扱い上、機械的強度等の点から、通常は、10μm以上とされる。

【0036】(裏面反射層)本発明に用いられる裏面金属反射層102、202は光入射方向に対し半導体層の裏面に配され、半導体層で吸収しきれなかった光を再び半導体層に反射する光反射層の役割を持つ。また、光起

電力素子の裏面電極も兼ねる。

【0037】裏面金属反射層の表面粗さは、本発明の特徴の一つであり、鏡面ではなく、またピラミッド形の凹凸が形成されたものでもなく、乱反射率が、好ましくは3%以上50%以下、さらに好ましくは10%以上45%以下の適度な表面粗さをもつものが好適に使用される。このような裏面金属反射層によって、裏面金属反射層と透明導電層の密着性が向上して、光起電力素子の製造工程の自由度と制御性が向上し、なおかつ裏面金属反射層の金属の拡散が抑制され、光起電力素子のリーク電流が減少し、光起電力素子の製造の歩留まりが向上し、耐候性、耐久性が向上した。また、多結晶の透明導電層の配向性が向上し、透明導電層の多結晶の平均粒径が増大し、粒径のばらつきが小さくなり、透明導電層の表面に円錐状あるいは角錐状の穴を形成することが容易になった。その結果、裏面金属反射層および透明導電層の表面での光の散乱が促進され、短絡電流(Jsc)を増大させることができた。

【0038】裏面金属反射層の表面は、裏面金属反射層の膜厚を例えば0.1μm以下と薄くした場合には、基板の表面性を受け継いだ形状になる。また、裏面金属反射層の膜厚を例えば1μm以上と厚くした場合は、表面が比較的平坦になってくる。

【0039】裏面金属反射層の材料としては、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、タングステン、チタン、コバルト、タンタル、ニオブ、ジルコニウム等の金属またはステンレス等の合金が挙げられる。なかでもアルミニウム、マグネシウム、銅、銀、金などの反射率の高い金属あるいは、これらの高反射率金属を主成分としその他の金属あるいはシリコンを添加した合金が特に好ましい。反射率の高い金属を用いることによって、半導体層で吸収しきれなかった光が高い反射率で再び半導体層に反射され、半導体層内の光路長が延び、半導体層の光吸収が増大して、光起電力素子の短絡電流(Jsc)が増大する。

【0040】また、裏面金属反射層は、2種類以上の材料を2層以上積層して形成しても良い。

【0041】裏面金属反射層の成膜には、EB蒸着、スパッタ蒸着などの各種蒸着法、各種CVD法、メッキ法、印刷法などが用いられる。

【0042】また、上述の範囲の乱反射率をもつように裏面金属反射層の表面を形成する方法は、裏面金属反射層の材料および成膜方法によって異なるが、例えば、成膜中の基板温度を適度に上昇させることによって得られる。また、成膜後に研磨あるいはエッチング処理を施すことによって形成しても良い。また、好適な乱反射率をもつ基板の上に裏面金属反射層を形成することによって得られる。

【0043】(透明導電層)透明導電層103は、主に以下のような目的で、裏面金属反射層102と半導体層

104の間に配置される。まず、光起電力素子の裏面での乱反射を向上させ、薄膜による多重干渉によって光を光起電力素子内に閉じ込めて、半導体層内の光路長を延ばし、光起電力素子の短絡電流(Jsc)を増大させること。次に、裏面電極を兼ねる裏面金属反射層の金属が、半導体層に拡散するかあるいはマイグレーションを起こして、光起電力素子がシャントすることを防止すること。また、透明導電層に若干の抵抗値をもたせることで、半導体層を挟んで設けられた裏面金属反射層102と透明電極107との間に半導体層のピンホール等の欠陥で発生するショートを防止することである。

【0044】透明導電層103の表面形状は、本発明の特徴の一つであり、穴が分散して形成されている。穴の形状は円錐状あるいは角錐状が好ましい。透明導電層がこのような表面形状を有することによって、光が効果的に光起電力素子内に閉じ込められ、従来のピラミッド形の凹凸を有する表面より小さい表面積でも、高い短絡電流(Jsc)を維持しつつ、開放電圧(Voc)とフィルファクター(FF)を向上させることができた。また、透明導電層と半導体層の密着性が向上し、光起電力素子のシャントを防ぎ、製造の歩留まりを向上させ、耐候性、耐久性を向上させた。

【0045】さらに、円錐状あるいは角錐状の穴の平均直径をd、平均深さをh、平均密度をρとし、係数C₁、C₂を

$$C_1 = h/d$$

$$C_2 = \rho \times d^2$$

と定義したとき、dは、好ましくは0.05μmから2μm、より好ましくは0.1μmから1.5μm、最適には0.2μmから1μmであることが望ましい。

【0046】また、C₁は、好ましくは0.2から0.9、より好ましくは0.3から0.6であることが望ましい。

【0047】また、C₂は、好ましくは0.02から1.0、より好ましくは0.1から0.8であることが望ましい。

【0048】円錐状あるいは角錐状の穴の平均直径d、係数C₁、C₂をこのような範囲に最適化することによって、本発明の作用をさらに強調する作用が得られた。

【0049】また、透明導電層103は半導体層の吸収可能な波長領域において高い透過率を有することと、適度の抵抗率が要求される。好ましくは、650nm以上の透過率が、80%以上、より好ましくは、85%以上、最適には90%以上であることが望ましい。また、抵抗率は好ましくは、1×10⁻⁴Ωcm以上、1×10⁻⁶Ωcm以下、より好ましくは、1×10⁻⁷Ωcm以上、5×10⁻⁴Ωcm以下であることが望ましい。

【0050】透明導電層103の材料としては、In₂O₃、SnO₂、ITO(In₂O₃+SnO₂)、ZnO、CdO、Cd₂SnO₄、TiO₂、Ta₂O₅、Bi₂

O_2 、 MoO_3 、 Na_2WO_3 等の導電性酸化物あるいはこれらを混合したものが好適に用いられる。また、これらの化合物に、導電率を変化させる元素（ドーパント）を添加しても良い。以上の材料の中でも、 ZnO は、適度な抵抗値を持つことによって、またC軸配向性であることで表面に円錐状あるいは角錐状の穴を形成することが容易になることによって、また半導体層形成時のプラズマ等に対する耐久性によって、特に好適に用いられる。

【0051】導電率を変化させる元素（ドーパント）としては、例えば透明導電層103が ZnO の場合には、 Al 、 In 、 B 、 Ga 、 Si 、 F 等が、また In_2O_3 の場合には、 Sn 、 F 、 Te 、 Ti 、 Sb 、 Pb 等が、また SnO_2 の場合には、 F 、 Sb 、 P 、 As 、 In 、 Tl 、 Te 、 W 、 Cl 、 Br 、 I 等が好適に用いられる。

【0052】また、透明導電層103の形成方法としては、EB蒸着、スパッタ蒸着などの各種蒸着法、各種CVD法、スプレー法、スピノン法、デップ法等が好適に用いられる。

【0053】（透明導電層表面の穴の形成方法）透明導電層103の表面に、円錐状あるいは角錐状の穴を分散して形成する方法としては、透明導電層が多結晶である場合、多結晶の結晶成長を制御することによって形成する方法、あるいは透明伝導層を形成した後、気相または液相でエッチングする方法がある。

【0054】多結晶の結晶成長を制御する方法としては、透明導電層を形成する裏面金属反射層の表面状態と透明導電層の成膜条件があげられる。

【0055】裏面反射層の表面状態は、結晶成長の初期状態に大きく影響する。凹凸が大きすぎると、結晶の核形成密度が大きくなり過ぎて、結晶成長の初期の粒径が小さくなり過ぎてしまう。また裏面反射層の表面が鏡面である場合、透明導電層との間ではがれの問題が生じる。したがって、裏面反射層の表面の波長800nmにおける拡散反射率が3%以上50%以下であるような表面状態であることによって、適度な結晶の核形成密度が得られ、また円錐状あるいは角錐状の穴を形成するのに適当な配向性の結晶成長を促すと考えられる。

【0056】また、透明導電層の成膜条件は、透明導電層の種類と成膜方法によって、好適な範囲が異なり、ガスの種類と流量、内圧、投入電力、成膜速度、基板温度等が大きく影響する。例えば、DCマグネトロンスパッタで、 ZnO を成膜する場合、ガスの種類としては、 Ar 、 Ne 、 Kr 、 Xe 、 Hg 、 O_2 等が挙げられ、流量は装置の大きさと排気速度によって異なるが、例えば成膜空間の容積が20リットルの場合、10sccmから100sccmが望ましい。また、成膜時の内圧は、 1×10^{-4} Torrから0.1Torrが望ましい。投入電力は、成膜する材料によって好適な範囲が異なるが、ターゲットの大きさが直径15cmの場合、100Wから1000Wが望ましい。また、基板温度は、成膜速度

によって好適な範囲が異なるが、 ZnO を成膜速度が1 $\mu m/h$ で成膜する場合、好ましくは70℃から450℃、より好ましくは100℃から350℃、最適には150℃から250℃であることが望ましい。

【0057】以上のごとく、好適な裏面金属反射層の表面状態と透明導電層の好適な成膜条件を組み合わせることにより、裏面金属反射層との界面近傍では、粒径の小さい多結晶が形成され、その上により粒径の大きな多結晶が柱状に配向して形成され、透明導電層の表面に円錐状あるいは角錐状の穴の形状が形成された。

【0058】また、透明導電層を形成した後、気相または液相でエッチングすることによって円錐状あるいは角錐状の穴を形成する方法もある。

【0059】より具体的には、気相で行う場合、ガスエッチング、プラズマエッチング、イオンエッチング等を用いることができ、エッチングガスとしては、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 Cl_2 、 ClF_3 、 CCl_4 、 CCl_2F_2 、 $CClF_3$ 、 $CHClF_2$ 、 $C_2Cl_2F_4$ 、 BCl_3 、 PCl_3 、 $CBrF_3$ 、 SF_6 、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 HF 、 O_2 、 N_2 、 H_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Xe 等あるいはこれらの混合ガスが挙げられる。プラズマエッチングの場合のガス圧力は、 10^{-1} Torr～1Torr、プラズマを生起させるエネルギーとしては、DCあるいはACあるいは、1～100MHzのRF波、0.1～10GHzのマイクロ波等の高周波を用いることができる。

【0060】また、液相で行う場合、酸の例としては、硫酸、塩酸、硝酸、炭酸、リン酸、フッ酸、クロム酸、スルファミン酸、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、ギ酸、乳酸、グリコール酸、酢酸、グルコン酸、コハク酸、リンゴ酸等、あるいはこれらを水で希釈したもの、あるいはこれらの混合液を用いることができる。また、アルカリの例としては、カセイソーダ、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ、セスキ炭酸ソーダ、第1リン酸ソーダ、第2リン酸ソーダ、第3リン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、トケボリン酸ソーダ、テトラボリン酸ソーダ、トリメタリン酸ソーダ、テトラメタリン酸ソーダ、ヘキサメタリン酸ソーダ、オルソケイ酸塩ソーダ、メタケイ酸塩ソーダ等、あるいはこれらを水で希釈したもの、あるいはこれらの混合液を用いることができる。また、液相でエッチングを行う場合エッチング液を加熱したり、超音波等のエネルギーを加えても良い。

【0061】また、エッチング処理の後アニール処理を行っても良い。アニール処理を行う場合は、空気、水蒸気、窒素、酸素、不活性ガスあるいはその他のガス雰囲気中で、透明導電層の材質に適した温度と時間で処理される。

【0062】（光電変換層）本発明に用いられる光電変換層の材料としては、 Si 、 C 、 Ge 等のIV族元素を

10

20

30

40

50

用いたもの、あるいはSiGe、SiC、SiSn等のIV族合金を用いたもの、あるいはCdS、CdTe等のII-VI族元素を用いたもの、あるいはCuInSe₂、Cu(InGa)Se₂、CuInS₂等のI-III-VI族元素を用いたものが用いられる。

【0063】また、以上の半導体材料の中で、本発明の光起電力素子に特に好適に用いられる半導体材料としては、a-Si:H(水素化非晶質シリコンの略記)、a-Si:F、a-Si:H:F、a-SiGe:H、a-SiGe:F、a-SiGe:H:F、a-SiC:H、a-SiC:F、a-SiC:H:F等のIV族及びIV族合金系非晶質半導体材料、あるいは微結晶半導体材料、あるいは多結晶半導体材料が挙げられる。

【0064】また、光電変換層は価電子制御及び禁制帯幅制御を行うことができる。具体的には光電変換層を形成する際に価電子制御剤又は禁制帯幅制御剤となる元素を含む原料化合物を単独で、又は前記堆積膜形成用原料ガスは前記希釈ガスに混合して成膜空間内に導入してやれば良い。

【0065】また、光電変換層は、価電子制御によって、少なくともその一部が、p型およびn型にドーピングされ、少なくとも一組のpin接合を形成する。そしてpin接合を複数積層することにより、いわゆるスタックセルの構成になる。

【0066】また、光電変換層の形成方法としては、マイクロ波プラズマCVD法、RFプラズマCVD法、光CVD法、熱CVD法、MOCVD法などの各種CVD法によって、あるいはEB蒸着、MBE、イオンプレーティング、イオンビーム法等の各種蒸着法、スパッタ法、スプレー法、印刷法などによって、形成される。工業的に採用されている方法としては、原料ガスをプラズマで分解し、基板状に堆積されるプラズマCVD法が好んで用いられる。また、反応装置としては、バッチ式の装置や連続成膜装置などが所望に応じて使用できる。

【0067】以下、本発明の光起電力装置に特に好適なIV族及びIV族合金系非晶質半導体材料を用いた光電変換層について、さらに詳しく述べる。

【0068】(1) i型半導体層(真性半導体層)
特にIV族及びIV族合金系非晶質半導体材料を用いた光起電力素子に於いて、pin接合に用いるi型層は照射光に対してキャリアを発生輸送する重要な層である。

【0069】i型層としては、僅かp型、僅かn型の層も使用できるものである。

【0070】IV族及びIV族合金系非単結晶半導体材料には、上述のごとく、水素原子(H、D)またはハロゲン原子(X)が含有され、これが重要な働きを持つ。

【0071】i型層に含有される水素原子(H、D)またはハロゲン原子(X)は、i型層の未結合手(ダングリングボンド)を補償する働きをし、i型層でのキャリアの移動度と寿命の積を向上させるものである。またp

型層/i型層、n型層/i型層の各界面の界面準位を補償する働きをし、光起電力素子の光起電力、光電流そして光応答性を向上させる効果のあるものである。i型層に含有される水素原子または/及びハロゲン原子は1~40at%が最適な含有量として挙げられる。特に、P型層/i型層、n型層/i型層の各界面側で水素原子または/及びハロゲン原子の含有量が多く分布しているものが好ましい分布形態として挙げられ、該界面近傍での水素原子または/及びハロゲン原子の含有量はバルク内の含有量の1.1~2倍の範囲が好ましい範囲として挙げられる。更にシリコン原子の含有量に対応して水素原子または/及びハロゲン原子の含有量が変化していることが好ましいものである。

【0072】また、スタック型の光起電力素子においては、光入射側に近いpin接合のi型半導体層の材料としては、バンドギャップの広い材料、光入射側に遠いpin接合のi型半導体層の材料としては、バンドギャップの狭い材料を用いることが望ましい。

【0073】非晶質シリコン、非晶質シリコンゲルマニウムは、ダングリングボンドを補償する元素によって、a-Si:H、a-Si:F、a-Si:H:F、a-SiGe:H、a-SiGe:F、a-SiGe:H:F等と表記される。

【0074】さらに、本発明の光起電力素子のに好適なi型半導体層の特性としては、水素原子の含有量(C_H)が、1.0~25.0%、AM1.5、100mW/cm²の疑似太陽光照射下の光電導度(σ_p)が、1.0×10⁻⁷S/cm以上、暗電導度(σ_d)が、1.0×10⁻⁹S/cm以下、コンスタントフォトリカレントメソッド(CPM)によるアーバックエナジーが、55meV以下、局在準位密度は10¹⁷/cm³以下のものが好適に用いられる。

【0075】(2) p型半導体層またはn型半導体層
p型半導体層またはn型半導体層の非晶質材料(a-と表示する)あるいは微結晶材料(μc-と表示する)としては、例えばa-Si:H、a-Si:HX、a-SiC:H、a-SiC:HX、a-SiGe:H、a-SiGe:HX、a-SiGeC:H、a-SiGeC:HX、a-SiO:H、a-SiO:HX、a-SiN:H、a-SiN:HX、a-SiON:H、a-SiON:HX、a-SiOCN:H、a-SiOCN:HX、μc-Si:H、μc-Si:HX、μc-SiC:H、μc-SiC:HX、μc-SiO:H、μc-SiO:HX、μc-SiN:H、μc-SiN:HX、μc-SiGeC:H、μc-SiGeC:HX、μc-SiON:H、μc-SiON:HX、μc-SiOCN:H、μc-SiOCN:HX、等にp型の価電子制御剤(周期率表第III族原子 B、Al、Ga、In、Tl)やn型の価電子制御剤(周期率表第V族原子 P、As、Sb、Bi)を高濃度に添加

した材料が挙げられ、多結晶材料（poly-と表示する）としては、例えばpoly-SiH, poly-Si:HX, poly-SiC:H, poly-SiC:HX, poly-SiO:H, poly-SiO:HX, poly-SiN:H, poly-SiN:HX, poly-SiGeC:H, poly-SiGeC:HX, poly-SiON:H, poly-SiON:HX, poly-SiOCN:H, poly-SiOCN:HX, poly-Si, poly-SiC, poly-SiO, poly-SiN, 等にp型の価電子制御剤（周期率表第III族原子 B, Al, Ga, In, Tl）やn型の価電子制御剤（周期率表第V族原子 P, As, Sb, Bi）を高濃度に添加した材料が挙げられる。

【0076】特に光入射側のp型層またはn型層には、光吸収の少ない結晶性の半導体層かバンドギャップの広い非晶質半導体層が適している。

【0077】p型層への周期率表第III族原子の添加量およびn型層への周期率表第V族原子の添加量は0.1~50at%が最適量として挙げられる。

【0078】またp型層またはn型層に含有される水素原子（H, D）またはハロゲン原子はp型層またはn型層の未結合手を補償する働きをしp型層またはn型層のドーピング効率を向上させるものである。p型層またはn型層へ添加される水素原子またはハロゲン原子は0.1~40at%が最適量として挙げられる。特にp型層またはn型層が結晶性の場合、水素原子またはハロゲン原子は0.1~8at%が最適量として挙げられる。更にp型層/i型層、n型層/i型層の各界面側で水素原子または/及びハロゲン原子の含有量が分布しているものが好ましい分布形態として挙げられ、該界面近傍での水素原子または/及びハロゲン原子の含有量はバルク内の含有量の1.1~2倍の範囲が好ましい範囲として挙げられる。このようにp型層/i型層、n型層/i型層の各界面近傍で水素原子またはハロゲン原子の含有量を多くすることによって該界面近傍の欠陥準位や機械的歪を減少させることができ本発明の光起電力素子の光起電力や光電流を増加させることができる。

【0079】光起電力素子のp型層及びn型層の電気特性としては活性化エネルギーが0.2eV以下のものが好ましく、0.1eV以下のものが最適である。また非抵抗としては100Ωcm以下が好ましく、1Ωcm以下が最適である。さらにp型層及びn型層の層厚は1~50nmが好ましく、3~10nmが最適である。

【0080】また、I-IV族元素を用いたp型半導体層またはn型半導体層の例としては、CdS, CdTe, ZnO, ZnSe等が挙げられ、I-III-IV族元素を用いた例としては、CuInSe₂, Cu(InGa)Se₂, CuInS₂, CuIn(Se,

S)₂, CuInGaSeTe等が挙げられる。

【0081】(3) 光電変換層の形成方法

本発明の光起電力装置の半導体層として、好適なIV族及びIV族合金系非晶質半導体層を形成するために、好適な製造方法は、RFプラズマCVD法あるいはマイクロ波プラズマCVD法の交流あるいは高周波を用いたプラズマCVD法である。

【0082】マイクロ波プラズマCVD法は、減圧状態にできる堆積室（真空チャンバー）に原料ガス、希釈ガスなどの材料ガスを導入し、真空ポンプによって排気しつつ、堆積室内の圧を一定にして、マイクロ波電源によって発振されたマイクロ波を、導波管によって導き、誘電体窓（アルミナセラミックス等）を介して前記堆積室に導入して、材料ガラスのプラズマを生起させて分解し、堆積室に配置された基板上に、所望の堆積膜を形成する方法であり、広い堆積条件で光起電力装置に適用可能な堆積膜を形成することができる。

【0083】本発明の光起電力装置用の半導体層を、マイクロ波プラズマCVD法で、堆積する場合、堆積室内の基板温度は100~450℃、内圧は0.5~30mtorr、マイクロ波パワーは0.01~1W/cm²、マイクロ波の周波数は0.1~10GHzが好ましい範囲として挙げられる。

【0084】また、RFプラズマCVD法で堆積する場合、堆積室内の基板温度は100~350℃、内圧は0.1~10torr、RFパワーは、0.001~5.0W/cm²、堆積速度は、0.1~30Å/secが好適な条件として挙げられる。

【0085】本発明の光起電力装置に好適なIV族及びIV族合金系非晶質半導体層の堆積に適した原料ガスとしては、シリコン原子を含有したガス化し得る化合物、ゲルマニウム原子を含有したガス化し得る化合物、炭素原子を含有したガス化し得る化合物等、及び該化合物の混合ガスを挙げることができる。

【0086】具体的にシリコン原子を含有するガス化し得る化合物としては、鎖状または環状シラン化合物が用いられ、具体的に例えば、SiH₄, Si₂H₆, SiF₄, SiFH₃, SiF₂H₂, SiF₃H, Si₃H₈, SiD₄, SiHD₃, SiH₂D₂, SiH₃D, SiFD₃, SiF₂D₂, Si₂D₆, (SiF₂)_n, (SiF₂)_n, Si₂F₆, Si₃F₈, Si₂H₂F₄, Si₂H₃F₃, SiCl₄, (SiCl₂)_n, SiBr₄, (SiBr₂)_n, Si₂Cl₆, SiHCl₃, SiH₂Br₂, SiH₂Cl₂, Si₂Cl₂F₂などのガス状態のまたは容易にガス化し得るものが挙げられる。

【0087】具体的にゲルマニウム原子を含有するガス化し得る化合物としてはGeH₄, GeD₄, GeF₄, GeFH₃, GeF₂H₂, GeF₃H, GeHD₃, GeH₂D₂, GeH₃D, Ge₂H₆, Ge₂D₆が挙げられる。

【0088】また、本発明の光起電力素子の第1のp型半導体層の形成に用いられるi型半導体層のバンドギャップを拡大する元素としては、炭素、酸素、窒素等が挙げられる。

【0089】具体的に炭素原子を含有するガス化し得る化合物としては CH_4 、 CD_4 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (nは整数)、 C_nH_n (nは整数)、 C_2H_2 、 C_6H_6 、 CO_2 、 CO 等が挙げられる。

【0090】窒素含有ガスとしては N_2 、 NH_3 、 ND_3 、 NO 、 NO_2 、 N_2O が挙げられる。

【0091】酸素含有ガスとしては O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3OH 等が挙げられる。

【0092】また、価電子制御するためにp型層またはn型層に導入される物質としては周期率表第II族原子及び第III族原子が挙げられる。

【0093】第III族原子導入用の出発物質として有効に使用されるものとしては、具体的にはホウ素原子導入用としては、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_3H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_6H_{12} 、 B_6H_{14} 等の水素化ホウ素、 BF_3 、 BCl_3 等のハロゲン化ホウ素等を挙げることができる。このほか AlCl_3 、 GaCl_3 、 InCl_3 、 TlCl_3 等も挙げることができる。特に B_2H_6 、 BF_3 が適している。

【0094】第V族原子導入用の出発物質として有効に使用されるのは、具体的には磷原子導入用としては PH_3 、 P_2H_4 等の水素化磷、 PH_3I 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、 PBr_3 、 PBr_5 、 PI_3 等のハロゲン化磷が挙げられる。このほか AsH_3 、 AsF_3 、 AsCl_3 、 AsBr_3 、 AsF_5 、 SbH_3 、 SbF_3 、 SbF_5 、 SbCl_3 、 SbCl_5 、 BiH_3 、 BiCl_3 、 BiBr_3 等も挙げることができる。特に PH_3 、 PF_3 が適している。

【0095】また前記ガス化し得る化合物を H_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Xe 、 Kr 等のガスで適宜希釈して堆積室に導入しても良い。

【0096】特に微結晶あるいは多結晶半導体やa-SiC:H等の光吸収の少ないかバンドギャップの広い層を堆積する場合は水素ガスで2~100倍に原料ガスを希釈し、マイクロ波パワー、あるいはRFパワーは比較的高いパワーを導入するのが好ましいものである。

【0097】(透明電極)本発明に於て、透明電極107は光を透過する、光入射側の電極であるとともに、その膜厚を最適化することによって反射防止膜としての役割も兼ねる。透明電極107は半導体層の吸収可能な波長領域において高い透明率を有することと、抵抗率が低いことが要求される。好ましくは、550nm以上の波長における透過率が、80%以上、より好ましくは、85%以上であることが望ましい。また、抵抗率は好ましくは、 $5 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ 以下、より好ましくは、 $1 \times$

$10^{-3} \Omega/\text{cm}$ 以下であることが望ましい。その材料としては、 In_2O_3 、 SnO_2 、ITO($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$)、 ZnO 、 CdO 、 Cd_2SnO_4 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 、 Na_2WO_4 等の導電性酸化物あるいはこれらを混合したものが好適に用いられる。また、これらの化合物に、導電率を変化させる元素(ドーパント)を添加しても良い。

【0098】導電率を変化させる元素(ドーパント)としては、例えば透明電極107が ZnO の場合には、Al、In、B、Ga、Si、F等が、また In_2O_3 の場合には、Sn、F、Te、Ti、Sb、Pb等が、また SnO_2 の場合には、F、Sb、P、As、In、Tl、Te、W、Cl、Br、I等が好適に用いられる。

【0099】また、透明電極107の表面(すなわち表面保護層を除いた光起電力素子の表面)は、平坦であっても良いが、透明電極107の表面にも、前記透明導電層の表面の円錐状あるいは角錐状の穴に応じた円錐状あるいは角錐状の穴が全面にわたって分散して形成されていることがより望ましい。それによって、光起電力素子の光入射側、特に半導体層と上部の透明電極の界面での光の散乱が促進されて、半導体層の光入射側と裏面側の両方で光が散乱されることになり、半導体層内の光路長がさらに延びて、光り吸収が増大し、短絡電流(J_{sc})がさらに増大した。

【0100】また、透明電極107の形成方法としては、EB蒸着、スパッタ蒸着などの各種蒸着法、各種CVD法、スプレー法、スピノン法、デップ法等が好適に用いられる。

【0101】(集電電極)本発明に於いて、集電電極108は透明電極107の抵抗率が充分低くできない場合に必要に応じて透明電極107上の一部分に形成され、電極の抵抗率を下げ光起電力素子の直列抵抗を下げる働きをする。その材料としては、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、タングステン、チタン、コバルト、タンタル、ニオブ、ジルコニウム等の金属、またはステンレス等の合金、あるいは粉末状金属を用いた導電ペーストなどが挙げられる。そしてその形状は、できるだけ半導体層への入射光を遮らないように、例えば図4のように枝状に形成される。

【0102】また、光起電力装置の全体の面積の中で、集電電極の占める面積は、好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下、最適には5%以下が望ましい。

【0103】また、集電電極のパターンの形成には、マスクを用い、形成方法としては、蒸着法、スパッタ法、メッキ法、印刷法等が用いられる。

【0104】なお、本発明の光起電力素子を用いて、所望の出力電圧、出力電流の光起電力装置(モジュールあるいはパネル)を製造する場合には、本発明の光起電力素子を直列あるいは並列に接続し、表面と裏面に保護層を形成し、出力の取り出し電極等が取り付けられる。こ

のとき、光起電力素子を形成した基板を、別の支持基板の上に配置することもある。また、本発明の光起電力素子を直列接続する場合、逆流防止用のダイオードを組み込むことがある。

【0105】

【実施例】以下、非単結晶シリコン系半導体材料からなる光起電力素子およびフォトダイオードの作製によって本発明の光起電力素子を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0106】《実施例1》

(乱反射率の最適値) ステンレス板上に裏面反射層、透明導電層を形成したものを基板として用い、図1の構成を有するpin型の光起電力素子を作成した。

【0107】まず、基板の作製から行った。

【0108】表1-1に示すように、圧延処理後のステンレススラブを光起焼鈍あるいは焼鈍酸洗後、エッチング処理、スキンプラス処理、研磨処理、酸による超音波処理等の表面処理を様々な表面形状が得られるよう適宜選んで処理し表1-1に示す厚さ0.15mm、50×50mm²のSUS板(不図示)に加工した。

【0109】まず、図5-aに示すスパッタリング装置を用いて表1-1に示す裏面反射層を形成した。図5のヒーター503にこの酸処理されたステンレス板502を密着させ、油拡散ポンプが接続された排気口から堆積室501を真空排気した。ステンレス板の温度が表1-1に示す温度に到達し、圧力が 1×10^{-6} になったところでバルブ514を開け、マスフローコントローラー516を調整してArガスを10~50sccm導入し、圧力が3~10mTorrになるようにコンダクタンスバルブ513で調節した。電源506から-350~-450VのDC電力または200~500WのRF電力をターゲット504に印加し、Arプラズマを生起した。

【0110】ターゲットシャッター507を開けてステンレス板表面上に層厚50~100nmの表1-1に示す表面反射層を形成したところでシャッターを閉じ、プラズマを消滅させ、裏面反射層の作製を終えた。

【0111】さらにパラメータを適宜変えて複数のサンプルを得た。裏面反射層を作成した基板については、一部は拡散反射率を測定した。拡散反射率の測定には積分球を用いる。積分球の開口部から入射した光は対向する開口部に設置された裏面反射層を有する基板に当たって反射される。積分球内部に正反射した光は黒色体によって吸収される。拡散反射した光は積分球上部に設けられた分光光度計(日立U40co)に達し、波長800nmの光の強度が測定される。この拡散反射された光と、入射光との強度の比が拡散反射率となる。

【0112】透明導電層の形成はまず、堆積室にArガスを4~40sccm導入し、基板温度を200~450℃、圧力5~20mTorrとし、スパッタ電源51

0から-350~-450VのDC電力または100~400WのRF電力をZnOターゲット508に印加し、Arプラズマを生起した。

【0113】ターゲットシャッター511を開け、反射層表面上に層厚0.5~2.0μmのZnO薄膜層を形成したところでシャッターを閉じ、プラズマを消滅させた。さらにパラメータを適宜変えて複数のサンプルを得た。

【0114】このようにして得られた透明導電層は表1-1に示す様にさらに表面エッチングを行う場合以下の様に行った。

【0115】まず、図5-bに示すエッチング装置のヒーター521に透明導電層まで形成された基板522を密着させ、油拡散ポンプが接続された排気口から堆積室520を真空排気した。ステンレス板の温度を所望の温度で安定し、圧力が 1×10^{-6} になったところでバルブ524を開け、マスフローコントローラー532、533を調整してエッチングガスを5~100sccm導入し、圧力が1~20mTorrになるようにコンダクタンスバルブ523で調節した。電極525に電源526から-350~-450VのDC電力または200~500WのRFを印加し、プラズマを生起した。

【0116】所望の時間プラズマを維持した後、プラズマを消滅させ、裏面反射層の表面処理を終えた。さらにパラメータを適宜変えて複数のサンプルを得た。

【0117】透明導電層を作成した段階でそれぞれの基板の一部は電子顕微鏡(SEM)による表面形状観察を行った。その結果、図3に示したような円錐状または角錐状の穴を有するサンプルが得られた。

【0118】次にZnO薄膜層上にn層、i層、p層を図6に示す多室分離型の堆積装置で順次形成した。a-Siからなるn層及びμc-Siからなるp層はRFPECVD法で形成し、a-Siからなるi層はRFPCVD法及びMWPCVD法で形成した。作製手順は、以下の様に行った。

【0119】まず、全ての搬送系及び堆積室を 10^{-6} Torr台に真空引きした。基板ホルダー690に基板をセットしロードロック室601に入れた。ロードロック室を不図示のメカニカルブースターポンプ/ロータリーポンプで 10^{-3} Torr台の真空度まで真空引きし、ターボ分子ポンプに切り替えて 10^{-6} Torr台まで真空引きした。ゲートバルブ606を開け、基板ホルダー690をn層層搬送室602に搬送した。ゲートバルブ606を閉じる。基板加熱用ヒーター610下に基板を移動させ、水素ガスを流し、成膜時の圧力とほぼ同じ圧力にし、基板加熱用ヒーター610で表1-1に示す温度に加熱し安定化させた。マスフローコントローラー636~639、ストップバルブ630~634、641~644を介してn層層堆積用の表1-1に示す原料ガスを堆積室に供給した。RF導入用カップ620へRF電

源622から表1-1に示すRF電力を投入した。所望の堆積時間堆積して表1-1に示す層厚のn型層を堆積した。n型層堆積用の原料ガスの供給を停止して、ターボ分子ポンプで 10^{-6} Torr台の真空度まで排気した。基板加熱用ヒーター610を上へ上げゲートバルブ607を開け、基板ホルダーをMW-iまたはRF-i搬送室603に移動した後、ゲートバルブ607を閉じた。基板加熱用ヒーター611の下に基板を搬送して、基板加熱用ヒーター611を下げて基板を表1-1に示す基板温度に加熱し、安定化させた後、RF-i層を堆積した。RF-i層は、堆積室618にMW-iまたはRF-i層堆積用ガス供給設備（ガス供給管649、ストップバルブ650～655、661～665、マスフローコントローラー656～660）を介してRF-i層堆積用の表1-1に示す原料ガスを供給した。RF-i層堆積用の表1-1に示す真空度になる様に排気ポンプで調節した。バイアス印加用電極628に不図示のRF電源から所望のRF電力を導入し、RFプラズマCVD法によりRF-i層を表1-1に示す層厚で前記n型層上に堆積した。原料ガスの供給を停止し、堆積室内をターボ分子ポンプで 10^{-6} Torr台に排気した。同時に基板温度をMW-i層の堆積に適した表1-1に示す温度に設定し保持した。MW-i層の堆積に適した表1-1に示す原料ガスをMW-iまたはRF-i層堆積用ガス供給設備から堆積室618へ供給した。不図示の拡散ポンプ等の排気装置によって、堆積室内の真空度を表1-1に示す真空度に保持した。不図示のMW電源から表1-1に示すMW電力を堆積室618へ導入した。同時に不図示のRF電源からバイアス電極628へ表1-1に示すバイアス電力を導入した。シャッター650を開け基板上に本発明のマイクロ波プラズマCVD法でMW-i層を堆積した。その後MW-i層の堆積に適した表1-1に示す原料ガスをMW-iまたはRF-i層堆積用ガス供給設備から堆積室618へ供給し所定の層厚のMW-i層を形成した後シャッターを閉じMW電力等を停止し原料ガスの供給を停止した。堆積室618内

を、ターボ分子ポンプで 10^{-6} Torrに排気した。前記RF-i層の堆積と同様にして、MW-i層上にRF-i層を表1-1に示す条件で堆積した。RF-i層の堆積後も 10^{-6} Torr台に堆積室内を排気した。基板加熱用ヒーター611を基板から離し、ゲートバルブ608を開けて基板ホルダー690をp型層搬送室604に移動させる。ゲートバルブ608を閉じ、基板加熱用ヒーター612下に基板を移動させて、基板温度を表1-1に示す基板温度に設定し、安定化させる。H₂ガスを表1-1に示す条件で供給し、表1-1に示すRF電力を堆積室619に導入して、水素プラズマを発生させた。水素プラズマ処理を終了させた後、p型層堆積用ガス供給設備（ストップバルブ670～674、681～684、マスフローコントローラー676～679）からp型層堆積用ガスを堆積室619に供給した。不図示の排気ポンプで堆積室内の真空度を表1-1に示す真空度になる様に調節した。RF導入用カップ621にRF電源623から表1-1に示す電力を導入し、RFプラズマCVD法によりp型層を表1-1に示す層厚に堆積した。以上の様にしてpin構造が基板上に形成されるものである。

【0120】次に、ガスの流入を止め、5分間、H₂ガスを流し続けた後、H₂ガスの流入も止め、堆積室内およびガス配管内を 1×10^{-5} Torrまで真空排気し、基板をアンロード室605に移動した。基板を十分冷却した後、取り出した。

【0121】次に、p層上に、透明電極として、表1-1に示すインジウム酸化物を抵抗加熱真空蒸着法で真空蒸着した。そして次に透明電極上に櫛形の穴が開いたマスクを乗せ、表1-1に示すようにCr/Ag/Crからなる櫛形の集電電極（図4）を電子ビーム真空蒸着法で真空蒸着した。以上で図1の構成を有する光起電力素子の作製を終えた。

【0122】

【表1】

21

表1-1

SUS処理	圧延処理/光回焼鈍または焼鈍・酸洗
エッチング	有または無
スキンプラス圧延	有または無
表面研削	回転研削(ベルト研削またはパフ研削またはバレル研削) 電界研削 研削無し
表面処理	フッ酸処理(HF:HNO ₃ :H ₂ O=1:3:1~15) 超音波5~300秒間
裏面金属反射層	Al 50~100nm 基板温度RT~100℃
透明導電層	ZnO 0.5~2.0μm 基板温度200℃
導電層処理	RFプラズマエッチング ガスエッチング 上記エッチング+アニール
n型層	SiH ₄ 1sccm H ₂ 50sccm PH ₃ (H ₂ で1%希釈) 0.5sccm 圧力 1.0Torr RF電力1.5W 基板温度 350℃ 厚さ 20nm
RF-i層	Si ₂ H ₆ 4sccm H ₂ 110sccm 圧力 0.5Torr RF電力 2.0W 基板温度 300℃ 厚さ 10nm
MW-i層	SiH ₄ 40sccm GeH ₄ 40sccm H ₂ 150sccm 圧力 8mTorr MW電力 200W RFバイアス電力 700W 基板温度 380℃ 厚さ 70nm
RF-i層	Si ₂ H ₆ 4sccm H ₂ 110sccm 圧力 0.5Torr RF電力2.0W 基板温度 300℃ 厚さ 20nm
水素プラズマ処理	H ₂ 80sccm 圧力 2.0Torr RF電力 30W 基板温度 200℃
p型層	SiH ₄ (H ₂ 希釈10%) 0.25sccm H ₂ 35sccm BF ₃ (H ₂ 希釈2%) 2sccm 圧力 2Torr RF電力 30W 基板温度 200℃ 厚さ 10nm
透明電極	In ₂ O ₃ 反応性蒸着法 70nm
導電電極	Cr(100nm)/Ag(1μm)/Cr(100nm)

22

【0123】まず、裏面金属反射層が形成された基板上の乱反射率測定の結果を示す。

【0124】ステンレス板上の表面処理および反射層作成条件により拡散反射率の値は1%から55%の範囲にあった。

【0125】透明導電層表面は、ステンレス表面の処理による形状や反射層材料及び形状、透明導電層の膜厚や堆積速度、作成温度等により様々な形状をとりうる事がわかった。その中でも円錐状または角錐状の穴に着目しこれらの穴が表面上に存在するものと存在しないものとに分類した。

【0126】つぎに、実施例1で作成した光起電力素子については、各基板ごとにそれぞれ3個ずつ作製し、全ての光起電力素子について更に10個ずつサブセルに分けた後、初期光電変換効率(光起電力/入射光電力)を測定した。続いて光劣化試験、高温高湿度逆バイアス(HHRB)劣化試験を行った。

【0127】◇初期光電変換効率の測定は、光起電力素子を、AM-1.5(100mW/cm²)光照射下に設置して、V-I特性を測定することにより得られる。

【0128】◇光劣化の測定は、予め初期光電変換効率を測定しておいた光起電力素子を、湿度50%、温度50℃の環境に設置し、AM-1.5光を500時間照射後の、AM1.5光照射下での光電変換効率の低下率(光劣化試験後の光電変換効率/初期光電変換効率)により行った。

【0129】◇高温高湿度逆バイアス(HHRB)劣化の測定は、予め初期光電変換効率を測定しておいた光起電力素子を温度80℃、湿度80%の暗所に設置し光起電力素子に逆バイアスを0.7V印加し200時間保持、その後のAM1.5光照射下での光電変換効率の低下率(HHRB)劣化試験後の光電変換効率/初期光電変換効率)により行った。

【0130】これらの結果を図8-1、図8-2、図8-3に示す。数値は任意のスケールで規格化したものである。

【0131】測定の結果、初期変換効率については円錐または角錐状の穴が存在する基板を用いた場合、裏面反射層上の拡散反射率が3%以上50%以下の場合に良好な特性が得られた。これはおもに開放電圧(V_{oc})、

40

50

曲線因子 (FF) の向上によるものである。これに対し円錐または角錐状の穴が存在しない基板を用いた場合にはおおむね穴が存在する場合に比べて低い値を示した。

【0132】次に、光劣化試験後の変換効率については穴が存在する場合、裏面反射層上の拡散反射率が3%以上50%以下の場合に比べて3%以下または50%以上の場合には低いものとなった。これは拡散反射率3%以下のものについてははがれに起因するシリーズ抵抗の増大が原因であり、50%以上のものについてはテクスチャー構造に起因するシャント抵抗の低下が原因と見られる。

【0133】HHRB劣化試験後の変換効率についても光劣化試験後の測定結果と同じ結果が得られた。

【0134】以上のように本発明の裏面反射層表面の拡散反射率が3%以上50%以下で透明導電層表面に円錐あるいは角錐状の穴が分散して形成されている基板を用いた光起電力素子は、従来の光起電力素子よりも優れた特性を有することが分かった。

【0135】《実施例2》

(d、C₁、C₂の最適値) 実施例1で用いたSUS板の処理条件および裏面金属反射層の形成条件、透明導電層の製作条件の中で裏面金属反射層表面の拡散反射率が3%以上50%以下であり、透明導電層上に円錐状また

は角錐状の穴の存在する条件を選び出し、さらにその条件を細かく分け、別の処理方法を加えて基板の作成を行い、その基板上に実施例1と同様に表2-1に示す厚さ0.20mm、50×50mm²の基板(不図示)上に図1の構成を有する光起電力素子を作製した。

【0136】まず、基板の作製から行った。

【0137】ステンレススラブを表2-1に示すような諸条件で処理しその後、表面エッチング処理、研磨等の工程処理を行った。次に、実施例1と同様に、図5-aに示すスパッタリング装置を用いて表2-1に示す条件で裏面金属反射層及び透明導電層の作成を行った。

【0138】透明導電層まで作成した基板の一部については実施例1と同様に表2-1に示す条件で導電層表面のエッチング処理を行った。

【0139】以上の工程を終えた基板については一部を評価用に残し、その他の基板については実施例1と同様に表2-1に示す条件で半導体層の形成を行った。

【0140】その後、基板はCVD装置により表2-1に示す条件でpin型半導体層、In₂O₃透明電極、集電電極を形成し光起電力素子を作成した。

【0141】

【表2】

表2-1

SUS処理	圧延処理/光曝焼鈍または焼鈍・酸洗
エッチング	有または無
スキンプラス圧延	有または無
表面研磨	機械研磨(ベルト研磨またはバフ研磨またはバレル研磨) 電界研磨 研磨無し
表面処理	フッ酸液(HF:HNO ₃ :H ₂ O=1:3:3~15) 超音波5~300秒間
真面金口反射層	Al 50~100nm 基板温度RT~100℃
透明導電層	ZnO 0.5~2.0μm 基板温度200℃
導電層処理	RFプラズマエッチング RF 100W~600W 5~80分間 基板温度 RT~200℃ ガスエッチング 上記エッチング+アニール
n型層	SiH ₄ 1sccm H ₂ 45sccm PH ₃ (H ₂ で1%希釈) 0.5sccm 圧力 1.2Torr RF電力 2W 基板温度 330℃ 厚さ 20nm
RF-i層	Si ₂ H ₆ 4sccm H ₂ 90sccm 圧力 0.5Torr RF電力 1.7W 基板温度 300℃ 厚さ 10nm
MW-i層	SiH ₄ 40sccm GeH ₄ 40sccm H ₂ 150sccm 圧力 8mTorr MW電力 200W RFバイアス電力 700W 基板温度 380℃ 厚さ 70nm
RF-i層	Si ₂ H ₆ 4sccm H ₂ 90sccm 圧力 0.5Torr RF電力 1.7W 基板温度 300℃ 厚さ 20nm
水素プラズマ処理	H ₂ 80sccm 圧力 2.0Torr RF電力 30W 基板温度 200℃
p型層	SiH ₄ (H ₂ 希釈10%) 0.25sccm H ₂ 35sccm BF ₃ (H ₂ 希釈2%) 2sccm 圧力 2Torr RF電力 30W 基板温度 200℃ 厚さ 10nm
透明電極	In ₂ O ₃ 反応性蒸着法 70nm
導電電極	Cr(100nm)/Ag(1μm)/Cr(100nm)

【0142】光起電力素子については、各条件の基板についてそれぞれ作製し、更に10個ずつのサブセルに分けた後、歩留り、初期光電変換効率を調べ、密着性試験、高温高湿度逆バイアス(HHRB)劣化、及び温湿度劣化の各試験を行った。

【0143】◇密着性試験については、光起電力素子に格子状に1mm間隔で10本ずつの切り傷を付け、100個のます目をつけた後、セロハン粘着テープをはりつけ、十分に付着した後に瞬間的に引きはがし、はがれた部分の面積で評価を行った。

【0144】◇温湿度サイクル劣化の測定は、予め初期光電変換効率を測定しておいた光起電力素子を温度80℃、湿度80%の暗所に設置し4時間保持、その後約90分間かけて温度-30℃まで下げ30分間保持、再び90分間かけて温度80℃、湿度80%まで戻す。このサイクルを15回繰り返した後の、AM1.5光照射下での光電変換効率の低下率(温湿度サイクル劣化試験後の光電変換効率/初期光電変換効率)により行った。

【0145】まず、実施例1と同様に半導体層作成直前までの工程が終わった基板については表面形状観察を行

い、触針式表粗さ測定器を用いて、円錐状あるいは角錐状の穴について平均直径を調べd(μm)とし、平均深さを調べh(μm)として、係数C1≡h/dを求めた。また、表面観察を行った際に50×50μmの範囲内の円錐状あるいは角錐状の穴の個数を調べ平均密度ρを求め係数C2≡ρ×d²を求めた。

【0146】その結果、円錐あるいは角錐の平均直径dは0.03~5μmであった。

【0147】そこでまず円錐状あるいは角錐状の穴の平均直径0.03~5μmの範囲のものについて係数C1およびC2の値を問わず光起電力素子の特性について上記の各項目について調べた。

【0148】その結果を表2-2に示す。数値はそれぞれの項目の中で規格化した値である。

【0149】この結果、円錐状あるいは角錐状の穴の平均直径が0.05μmから2μmの範囲にあるものはすべての特性が優れていたのに対し、平均直径が0.05μm未満のものは円錐状あるいは角錐状の穴が存在しなかった場合と同じ様に密着性に起因する剥れが原因となるシリーズ抵抗の増大により特性が下がった。また、円

錐状あるいは角錐状の穴の平均直径が $2\mu\text{m}$ より大きいものについては Jsc の減少により特性が下がった。

【0150】以上の結果を踏まえて、円錐状あるいは角錐状の平均直径が $0.05\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ の範囲にある基板の中から係数 $C1$ および $C2$ を調べた。

【0151】その結果、係数 $C1$ は $0.1\sim 1.5$ であり、係数 $C2$ は $0.01\sim 1.5$ の範囲であった。

【0152】そこで次に、係数がこれらの範囲にある基板上に形成した光起電力素子について前記と同様に初期光電変換効率を調べ、高温高湿度逆バイアス(HHRB)劣化、及び温湿度劣化の各試験を行い特性を調べた。

【0153】その結果を表2-3、表2-4、表2-5に示す。数値はそれぞれの項目の中で規格化した値である。

*

表2-2

平均直径d (μm)	0.03	0.05	0.10	0.30	1.00	2.00	2.05	2.50	3.05	5.00
歩留り	0.86	1.01	1.02	1.01	1.01	1.00	0.89	0.88	0.85	0.86
初期変換効率	0.90	1.01	1.00	1.00	1.00	1.02	0.90	0.88	0.90	0.87
密着性	0.80	1.00	1.01	1.00	1.02	1.01	0.93	0.92	0.90	0.92
HHRB劣化 変換効率	0.81	1.00	1.00	1.01	1.00	1.01	0.89	0.88	0.85	0.85
温湿度劣化後 変換効率	0.82	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01	0.92	0.88	0.89	0.88

【0157】

30 【表4】

*【0154】この結果、係数 $C1$ が 0.2 から 0.9 の範囲にありかつ係数 $C2$ が 0.02 から 1.0 であるときはすべての特性が優れているのに対し、 $C1$ が 0.2 あるいは $C2$ が 0.02 よりも小さいとき Jsc の減少による特性の低下がみられ、 $C1$ あるいは $C2$ が 0.9 あるいは 1.0 よりも大きいとき Voc 、 FF の低下による特性の低下がみられた。

【0155】以上のように本発明の、円錐状あるいは角錐状の平均直径 d が $0.05\mu\text{m}$ から $2.0\mu\text{m}$ であり、かつ係数 $C1$ が 0.2 から 0.9 であり、かつ $C2$ が 0.02 から 1.0 である基板を用いた光起電力素子は優れた特性を有することが分かった。

【0156】

【表3】

表2-3

初期変換効率		C1								
		0.10	0.18	0.20	2.00	100	0.90	0.95	1.20	1.50
C2	0.01	0.85	0.85	0.84	0.83	0.82	0.84	0.86	0.85	0.83
	0.015	0.83	0.84	0.86	0.83	0.85	0.85	0.83	0.82	0.82
	0.02	0.83	0.85	1.01	1.02	1.00	1.02	0.88	0.86	0.85
	0.55	0.83	0.85	1.02	1.01	1.02	1.02	0.89	0.90	0.90
	0.80	0.87	0.89	1.02	1.01	1.01	1.00	0.92	0.90	0.92
	1.00	0.88	0.89	1.01	1.02	1.01	1.02	0.90	0.93	0.90
	1.05	0.89	0.91	0.89	0.95	0.90	0.92	0.89	0.88	0.87
	1.10	0.90	0.91	0.90	0.90	0.90	0.89	0.88	0.87	0.87
	1.50	0.90	0.89	0.88	0.88	0.87	0.86	0.87	0.85	0.85

【0158】

* * 【表5】

表2-4

HHRB 劣化後変換効率		C1								
		0.10	0.18	0.20	2.00	100	0.90	0.95	1.20	1.50
C2	0.01	0.82	0.82	0.80	0.81	0.81	0.83	0.82	0.82	0.82
	0.015	0.81	0.85	0.86	0.82	0.83	0.86	0.85	0.83	0.82
	0.02	0.83	0.86	1.00	1.01	1.01	1.02	0.86	0.85	0.87
	0.55	0.87	0.85	1.00	1.02	1.02	1.02	0.89	0.87	0.88
	0.80	0.88	0.90	1.00	1.01	1.02	1.01	0.88	0.88	0.86
	1.00	0.85	0.89	1.01	1.02	1.01	1.02	0.98	0.88	0.87
	1.05	0.85	0.86	0.88	0.86	0.89	0.90	0.90	0.88	0.86
	1.10	0.85	0.88	0.88	0.89	0.87	0.87	0.88	0.86	0.85
	1.50	0.89	0.85	0.86	0.84	0.85	0.86	0.89	0.90	0.87

【0159】

50 【表6】

表2-5

温度 劣化後変換効率		C1								
		0.10	0.18	0.20	2.00	100	0.90	0.95	1.20	1.50
C2	0.01	0.82	0.82	0.80	0.80	0.80	0.79	0.79	0.78	0.80
	0.015	0.82	0.81	0.83	0.82	0.84	0.82	0.83	0.85	0.82
	0.02	0.82	0.84	1.00	1.01	1.02	1.00	0.85	0.86	0.89
	0.55	0.84	0.88	1.01	1.02	1.00	1.02	0.85	0.86	0.84
	0.80	0.84	0.88	1.01	1.02	1.00	1.01	0.88	0.85	0.84
	1.00	0.88	0.89	1.00	1.00	1.01	1.00	0.89	0.87	0.86
	1.05	0.86	0.85	0.84	0.86	0.85	0.84	0.85	0.86	0.87
	1.10	0.85	0.86	0.85	0.84	0.86	0.84	0.85	0.86	0.82
	1.50	0.89	0.85	0.86	0.83	0.84	0.87	0.8	0.85	0.84

【0160】《実施例3》

(拡散反射率の最適値・ロール ツー ロール製法の場合) 実施例1と同様に、ステンレス板の処理を行った長さ100m、幅30cm、厚さ0.13mmの表3-1に示す帯状SUSシートを用い、図7のロール・ツー・

ロール法を用いた堆積装置を使用して、図2のトリプル型の太陽電池を作製した。

【0161】まず、SUSのシートは圧延装置により0.13mmまで圧延し、表3-1に示す様な処理を終えた後、表3-1に示す条件でロール・ツー・ロール法により裏面金属反射層を形成した後基板の一部は実施例1と同様に反射率を評価し、その他の基板はロール・ツ

ー・ロール法により透明導電層を形成し、必要に応じて透明導電層の表面処理までを行った。

【0162】ここまでの工程を終えた基板は一部を基板表面観察用に残し、その他の基板はロール・ツ

ー・ロール法によるCVD装置により表3-1に示す条件で光起電力素子を作成した。

【0163】図7-aはロール・ツー・ロール法を用いた光起電力素子の連続形成装置の概略図である。この装置は基板送り出し室710と、複数の堆積室701~713と、基板巻き取り室730を順次配置し、それらの間を分離通路714で接続してなり、各堆積室には排気口があり、内部を真空にすることができる。

【0164】帯状の基板740はこれらの堆積室、分離通路を

き取られていく。同時に各堆積室、分離通路のガス入口からガスを導入し、それぞれの排気口からガスを排気し、それぞれの層を形成することができるようになっていく。各堆積室には基板を裏から過熱するハロゲンランプヒーター(不図示)が内部に設置され、各堆積室で所定の温度に加熱される。また各堆積室にはRF電極717あるいはマイクロ波アブリケーター718が取り付けられ、原料ガスの入り口715には原料ガス供給装置(不図示)が接続されている。MW-i層の堆積室である堆積室703と707にはバイアス電極720が配置されており、電源としてRF電源(不図示)が接続されている。基板送り出し室には送り出しロール721と基板に適度の張力を与え、常に水平に保つためのガイドローラー722があり、基板巻き取り室には巻き取りロール723とガイドローラー724がある。

【0165】図7-bは堆積室701~713を上から見た図で、各堆積室には原料ガスの入り口715と排気口716があり、排気口には油拡散ポンプメカニカルブースターポンプなどの真空排気ポンプ(不図示)が接続される。

【0166】まず、前記のSUS430BAシートを送り出しロール721に巻き付け(平均曲率半径30cm)、基板送り出し室710にセットし、各堆積室内を通過させた後に基板の端を基板巻き取りロール723に巻き付ける。装置全体を真空排気ポンプで真空排気し、各堆積室のランプヒーターを点灯させ、各堆積室内の基

板温度が所定の温度になるように設定する。装置全体の圧力が1mTorr以下になったら掃気ガスの入り口719から図7-aに示すような掃気ガスを流入させ、基板を図の矢印の方向に移動させながら、巻き取りロールで巻き取っていく。各堆積室にそれぞれの原料ガスを流入させる。この際、各堆積室に流入させる原料ガスが他の堆積室に拡散しないように各分離通路に流入させるガスの流量、あるいは各堆積室の圧力を調整する。次にRF電力、またはMW電力およびRFバイアス電力を導入してプラズマを生じ、表6-1に示す条件で第1のpin接合として堆積室701でn1層、堆積室702、703、704でi1層、堆積室705でp1層を堆積し、第2のpin接合として堆積室706でn2層、堆積室707、708、709でi2層、堆積室710でp2層を堆積し、第3のpin接合として堆積室711でn3層、堆積室712でi3層、堆積室713でp3層を堆積し3層のpin接合からなる光起電力素子を形*

*成していった。

【0167】基板の巻き取り終わったところで、すべてのMW電源、RF電源、プラズマを消滅させ、原料ガス、掃気ガスの流入を止めた。装置全体をリークし、巻き取りロールを取りだした。

【0168】次に反応性スパッタリング装置を用いて表3-1に示す条件で透明電極213を3層のpin接合上に作成した。

【0169】次に、銅ワイヤーのまわりに銀クラッド層と、ウレタン樹脂をバインダーとする炭素の層からなるワイヤグリッドを透明電極213上に加熱融着により形成し、集電電極とし、ロール状の太陽電池を250mm×100mmの大きさに切断した。

【0170】以上でロール・ツー・ロール法を用いたトリプル型太陽電池の作製を終えた。

【0171】

【表7】

表3-1

SUS処理	圧延処理／光輝焼鈍または焼鈍・酸洗		
エッチング	有または無		
スキンプラス圧延	有または無		
表面研削	機械研削（ベルト研削またはパフ研削またはパレル研削）		
	境界研削		
	研削鏡し		
表面処理	フッ硝酸（HF：HNO ₃ ：H ₂ O＝1：3：1～15）		
	超音波5～300秒間		
裏面金属反射層	Al	50～100nm	基板温度RT～100℃
透明導電層	ZnO	0.5～2.0μm	基板温度200℃
導電層処理	RFプラズマエッチング		
	ガスエッチング		
	上記エッチング＋アニール		
n1層	a-Si	厚さ20nm	
RF-i1層	a-Si	厚さ10nm	
MW-i1層	a-Si	厚さ60nm	
RF-i1層	a-Si	厚さ18nm	
p1層	μc-Si	厚さ15nm	
n2層	a-Si	厚さ10nm	
RF-i2層	a-Si	厚さ10nm	
MW-i2層	a-Si	厚さ50nm	
RF-i2層	a-Si	厚さ18nm	
p2層	μc-Si	厚さ15nm	
n3層	a-Si	厚さ10nm	
RF-i3層	a-Si	厚さ90nm	
p3層	μc-Si	厚さ20nm	
透明電極	ITO	厚さ75nm	
集電電極	Cuワイヤ	太さ50μm	

【0172】まず、実施例1と同様に裏面金属反射層が形成された基板上の拡散反射率測定の結果を示す。

【0173】ステンレス板上の表面処理および反射層材料により乱反射率の値は2%から55%の範囲にあった。

【0174】実施例1と同様に透明導電層表面は、ステ

ンレス表面の処理による形状や反射層材料及び形状、透明導電層の膜厚や堆積速度、作成温度等により様々な形状をとりうるということがわかった。また、実施例1と同様に、円錐状または角錐状の穴に着目しこれらの穴が表面上に存在するものと存在しないものとに分類した。

【0175】つぎに、実施例3で作成した光起電力素子

については、各基板ごとにそれぞれ3個ずつ作製し、全ての光起電力素子について更に10個ずつのサブセルに分けた後、初期光電変換効率（光起電力／入射光電力）を測定した。続いて光劣化試験、高温高湿度逆バイアス（HHRB）劣化試験を行った。

【0176】これらの結果を図9-1、図9-2、図9-3に示す。数値は任意のスケールで規格化したものである。

【0177】測定の結果、実施例1と同様に初期変換効率については円錐または角錐状の穴が存在する基板を用いた場合、裏面反射層上の拡散反射率が3%以上50%以下の場合に良好な特性が得られた。これはおもに開放電圧（Voc）、曲線因子（FF）の向上によるものである。また円錐または角錐状の穴が存在しない基板を用いた場合にはおおむね穴が存在する場合に比べて低い値を示した。

【0178】次に、光劣化試験後の変換効率については穴が存在する場合、裏面反射層上の拡散反射率が3%以上50%以下の場合に比べて3%以下または50%以上の場合には低いものとなった。これは拡散反射率3%以下

のものについてははがれに起因するシリーズ抵抗の増大が原因であり、50%以上のものについてはテクスチャー構造に起因するシャント抵抗の低下が原因と見られる。

【0179】HHRB劣化試験後の変換効率についても光劣化試験後の測定結果と同じ結果が得られた。

【0180】以上のように本発明の裏面反射層表面の拡散反射率が3%以上50%以下で透明導電層表面に円錐あるいは角錐状の穴が分散して形成されている基板を用いた光起電力素子は、従来の光起電力素子よりも優れた特性を有することが分かった。

【0181】《実施例4》裏面反射層をAlからCuに替えたほかは実施例1と同様にして図1のpin型太陽電池を作製した。

【0182】拡散反射率の値は2%から70%の範囲にあった。

【0183】実施例1と同様に初期光電変換効率、光劣化試験後の変換効率およびHHRB劣化試験後の変換効率を測定したところ、裏面反射層表面の拡散反射率が3%以上50%以下で透明導電層表面に円錐あるいは角錐状の穴が分散して形成されている基板を用いた光起電力素子は、従来の光起電力素子よりも優れた特性を有することが分かった。

【0184】《実施例5》裏面反射層をAlからAlSi（10～100nm、基板温度RT～100℃）及びAl（50～100nm、基板温度RT～150℃）の2層構成に替えたほかは実施例1と同様にして図1のpin型太陽電池を作製した。

【0185】拡散反射率の値は1%から75%の範囲にあった。

【0186】実施例1と同様に初期光電変換効率、光劣化試験後の変換効率およびHHRB劣化試験後の変換効率を測定したところ、裏面反射層表面の拡散反射率が3%以上50%以下で透明導電層表面に円錐あるいは角錐状の穴が分散して形成されている基板を用いた光起電力素子は、従来の光起電力素子よりも優れた特性を有することが分かった。

【0187】

【発明の効果】本発明の請求項1から請求項14の発明によれば以下の効果が得られる。

【0188】適度な粗面によって、裏面反射層と透明導電層の密着性が向上した。一方、ピラミッド型のテクスチャー構造と異なって、裏面反射層と透明導電層の接触面積が過大とならないので裏面反射層の金属の拡散（マイグレーション）を抑えられ、また金属と透明導電層の成分との反応を抑えて反射率の低下を防ぐことができた。この効果は裏面反射層として好適に用いられるアルミニウムの場合に顕著である。また裏面反射層が鏡面の場合に比べて、到達した光が拡散反射するために光路長が伸び、入射光を有効利用することができた。

【0189】その結果、シリーズ抵抗が低下し、リーク電流が減少し、短絡電流、開放電圧、フィルファクターが向上して、高い変換効率を得られた。また、製造工程の制御性と自由度が向上すると同時に高い歩留りを維持できた。また、高温高湿サイクルテスト、塩水試験等の結果、耐候性が向上した。また、スクラッチテスト、曲げ試験等の機械的強度の試験の結果、耐久性が向上した。

【0190】また、基板をステンレスとすることにより、好ましい拡散反射率を有する裏面反射層の形成を容易にした。

【0191】また、光起電力素子の表面にも穴が形成されていることにより、光電変換層と上部の透明電極の界面での光の散乱が促進されて、光電変換層の光入射側と裏面側の両方で光が散乱されることになり、光電変換層内の光路長が更に伸びて、光吸収が増大し短絡電流が更に増大した。

【0192】また、透明導電層として酸化亜鉛を用いることにより、透明導電層が適度な抵抗値を持ち、光電変換層の欠陥領域中を流れる電流が減少することによって、光起電力素子がシャントすることが少なくなり、製造の歩留りが向上した。また、酸化亜鉛のC軸配向性により、表面に円錐状あるいは角錐状の穴を形成することが容易になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力素子の層構成の一例を示す図である。

【図2】本発明の光起電力素子の層構成の一例を示す図である。

【図3】a、b、c、dは、本発明の光起電力素子の基

板の透明導電層薄膜の電子顕微鏡写真の一例である。

【図 4】本発明の光起電力素子の集電電極を示す図である。

【図 5】a は本発明の光起電力素子の裏面反射層を堆積するのに好適なスパッタリング装置を模式的に示す図である。b は本発明の光起電力素子の裏面反射層を処理するのに好適なエッチング装置を模式的に示す図である。

【図 6】本発明の光起電力素子を作成するのに好適な堆積膜形成装置を模式的に示す図である。

【図 7】a は本発明の光起電力素子を作成するのに好適なロール・ツー・ロール式堆積膜形成装置を模式的に示す図である。b は本発明の光起電力素子を作成するのに好適なロール・ツー・ロール式堆積膜形成装置を上から見た模式的図である。

【図 8】1 は実施例 1 で用いた本発明、および従来の光起電力素子における初期変換効率と拡散反射率との関係を表すグラフである。2 は実施例 1 で用いた本発明、および従来の光起電力素子における光劣化試験後の効率と拡散反射率との関係を表すグラフである。3 は実施例 1 で用いた本発明、および従来の光起電力素子における HHRB 劣化試験後の効率と拡散反射率との関係を表すグラフである。

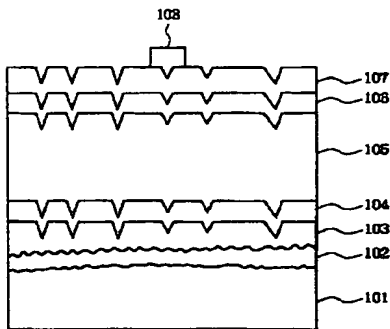
【図 9】1 は実施例 3 で用いた本発明、および従来の光起電力素子における初期変換効率と拡散反射率との関係を表すグラフである。2 は実施例 3 で用いた本発明、および従来の光起電力素子における光劣化試験後の効率と拡散反射率との関係を表すグラフである。3 は実施例 3 で用いた本発明、および従来の光起電力素子における HHRB 劣化試験後の効率と拡散反射率との関係を表すグラフである。

【符号の説明】

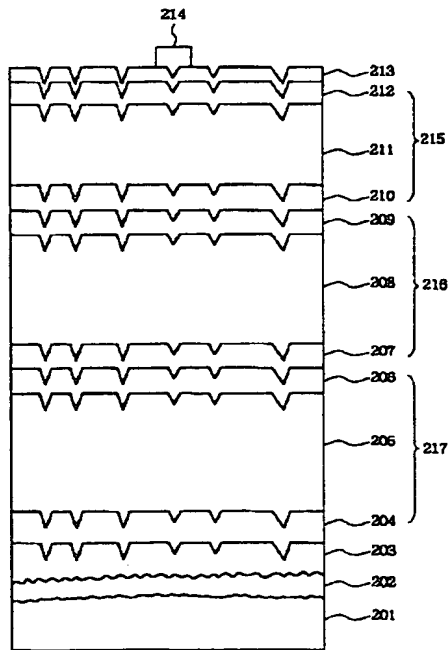
101、201 基板
102、202 裏面金属反射層
103、203 透明導電層
104、204、207、210 n 型半導体層
105、205、208、211 i 型半導体層
106、206、209、212 p 型半導体層
107、213 透明電極
108、214 集電電極
501、520 処理室
502、522 基板
503、521 ヒーター

504、508 ターゲット
506、510、526 電源
525 電極
507、511 シャッター
512、529 圧力計
513、523 コンダクタンスバルブ
514、515、524、527、528、530、531 供給バルブ
516、517、532、533 マスフローコントローラー
600 堆積装置
601 ロードロック室
602、603、604 搬送室
605 アンロード室
606、607、608、609 ゲートバルブ
610、611、612 基板加熱ヒーター
613 基板搬送レール
631~634、641~644、651~655、661~666、671~674、681~684 ストップバルブ
636~639、656~660、676~679 マスフローコントローラー
617、618、619 堆積室
620、621 電極
622、623、624 RF 電源
628 バイアス電極
649 ガス供給管
650 シャッター
710 送り出し室
730 巻き取り室
701~713 堆積室
714 分離通路
715 原料ガス入り口
716 排気口
717 RF 電極
718 マイクロ波アプリアケーター
719 掃気ガス入り口
720 バイアス電極
721 送り出しロール
722、724 ガイドローラー
723 巻き取りロール

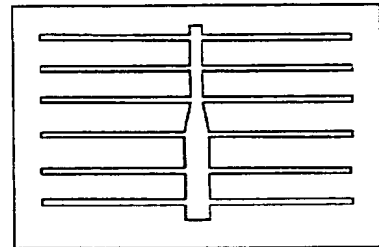
【図1】



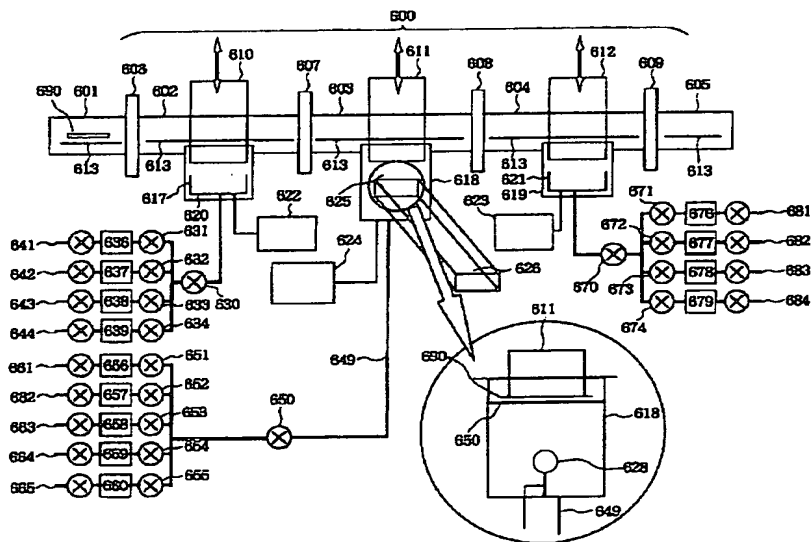
【図2】



【図4】

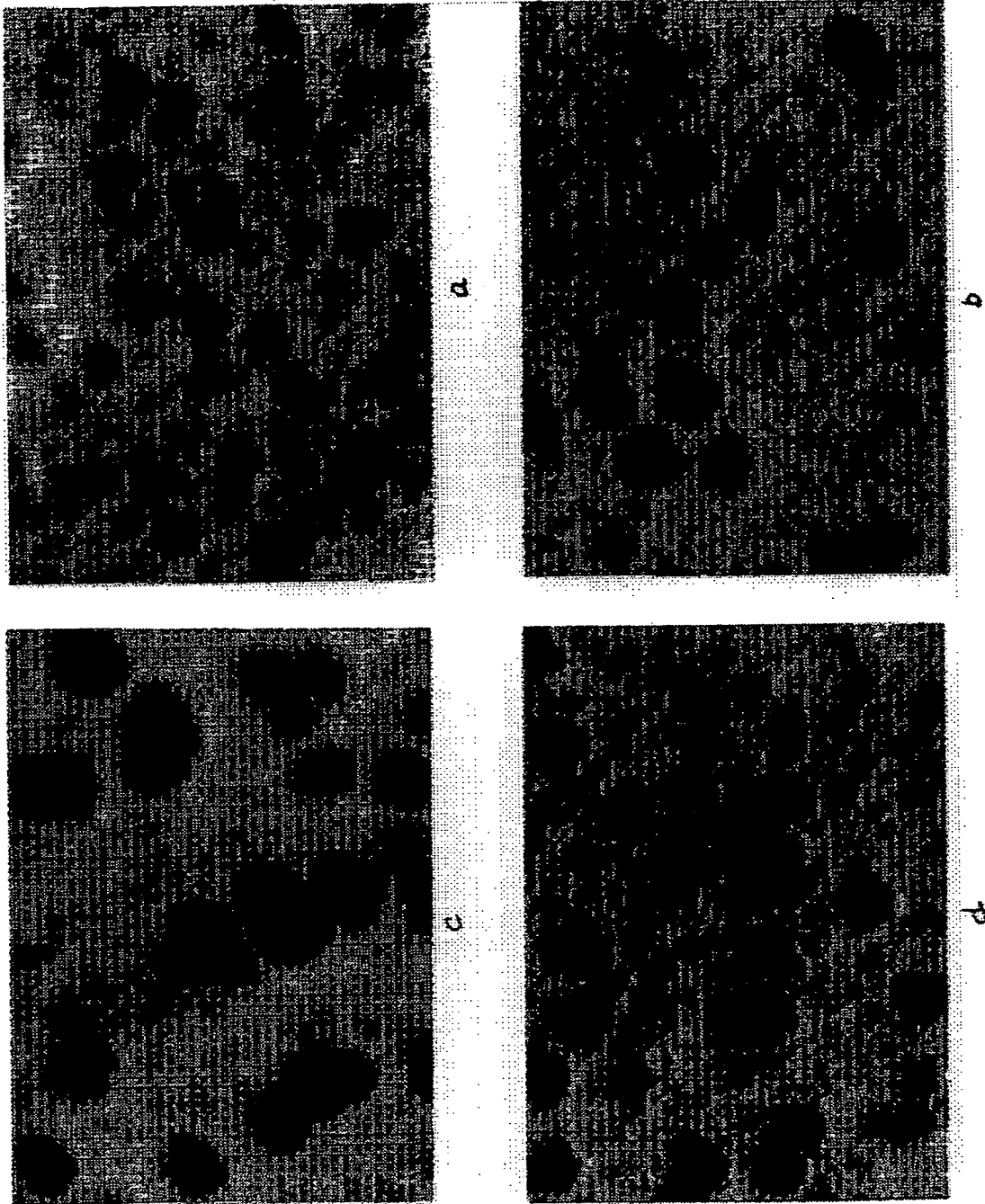


【図6】

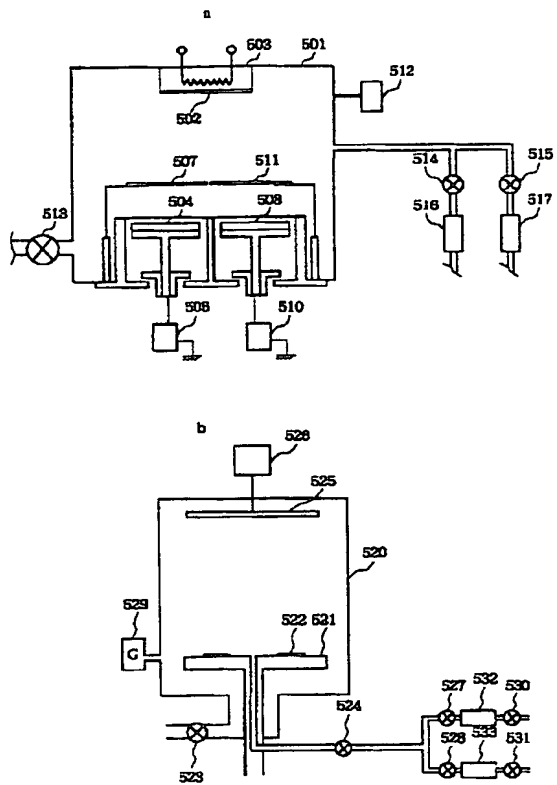


【図3】

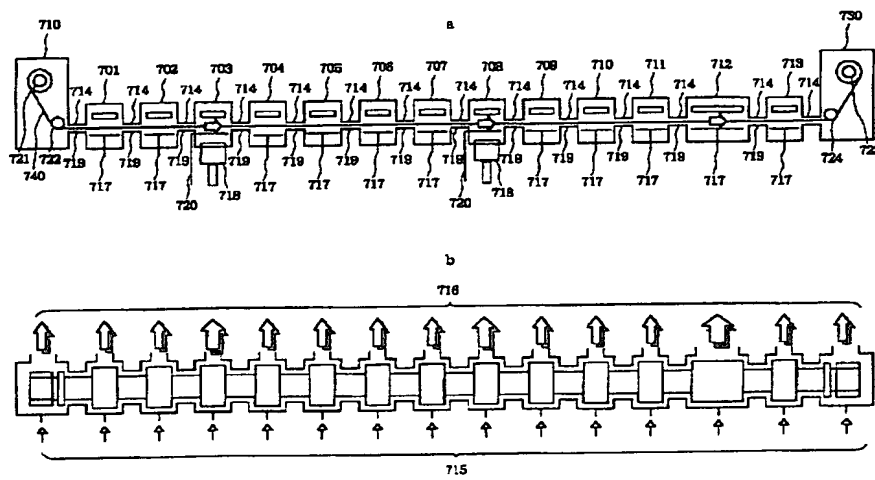
図面代用写真



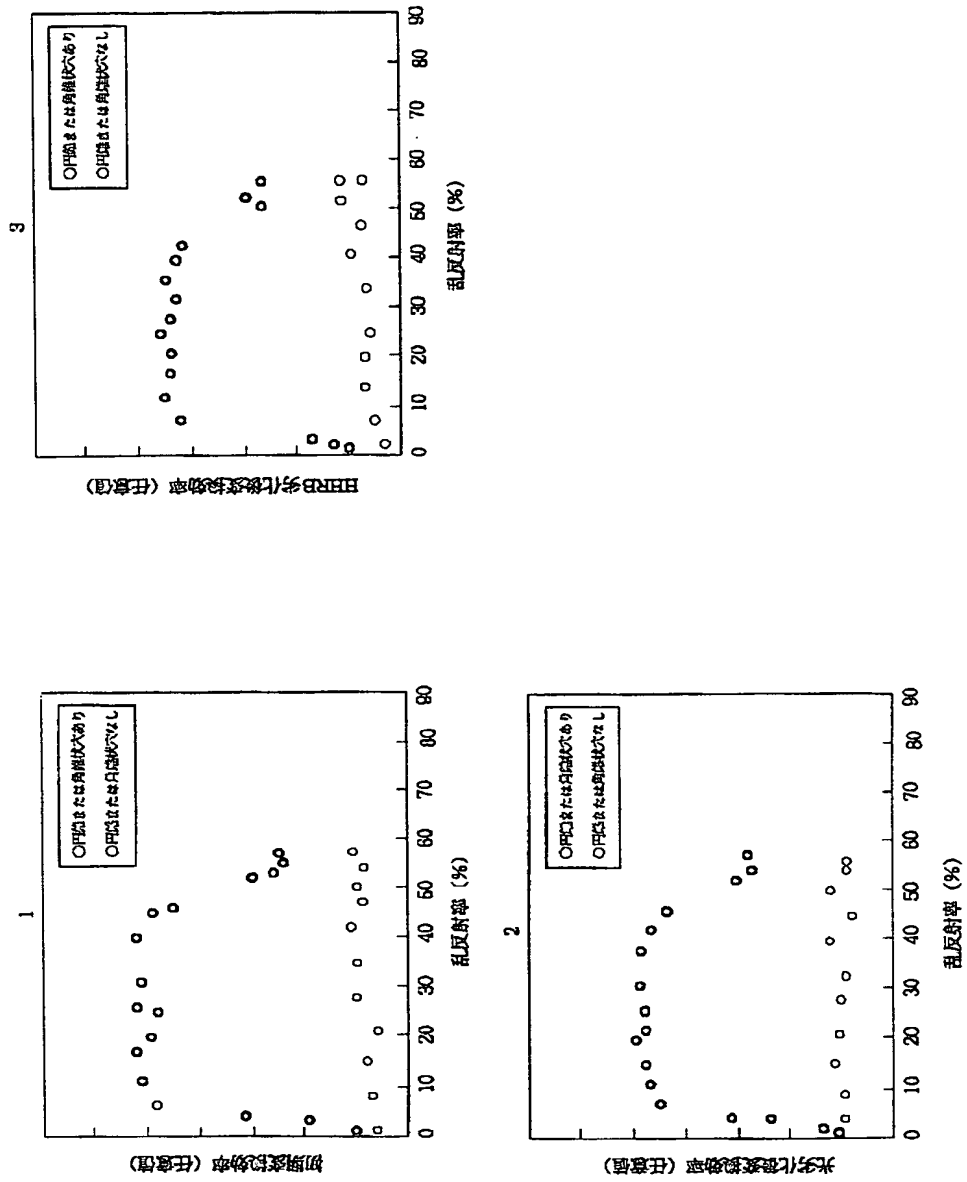
【図5】



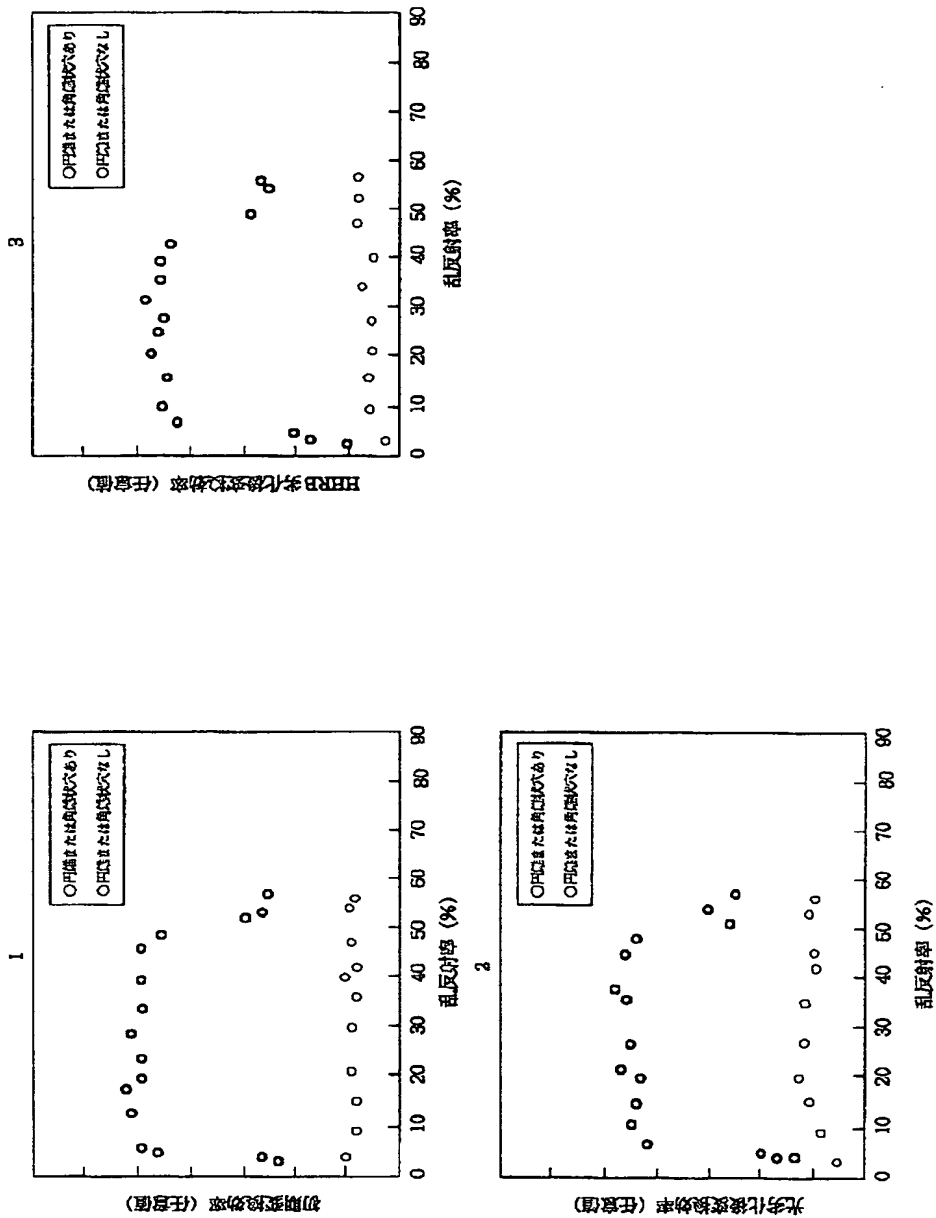
【図7】



【図 8】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成9年2月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正内容】

【0109】まず、図5-aに示すスパッタリング装置を用いて表1-1に示す裏面反射層を形成した。図5のヒーター503にこの酸処理されたステンレス板502を密着させ、油拡散ポンプが接続された排気口から堆積室501を真空排気した。ステンレス板の温度が表1-1に示す温度に到達し、圧力が 1×10^{-6} Torrにな

ったところでバルブ514を開け、マスフローコントローラー516を調整してArガスを10~50sccm導入し、圧力が3~10mTorrになるようにコンダクタンスバルブ513で調節した。電源506から-350~-450VのDC電力または200~500WのRF電力をターゲット504に印加し、Arプラズマを生起した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正内容】

【0115】まず、図5-bに示すエッチング装置のヒータ521に透明導電層まで形成された基板522を密着させ、油拡散ポンプが接続された排気口から堆積室520を真空排気した。ステンレス板の温度を所望の温度*

*で安定し、圧力が 1×10^{-6} Torrになったところでバルブ524を開け、マスフローコントローラー532、533を調整してエッチングガスを5~100sccm導入し、圧力が1~20mTorrになるようにコンダクタンスバルブ523で調節した。電極525に電源526から-350~-450VのDC電力または200~500WのRFを印加し、プラズマを生起した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0157

【補正方法】変更

【補正内容】

【0157】

【表4】

表2-3

初期変換効率		C1								
		0.10	0.18	0.20	0.50	0.70	0.90	0.95	1.20	1.50
C2	0.01	0.85	0.85	0.84	0.83	0.82	0.84	0.88	0.85	0.83
	0.015	0.83	0.84	0.86	0.83	0.85	0.85	0.83	0.82	0.82
	0.02	0.83	0.85	1.01	1.02	1.00	1.02	0.88	0.86	0.85
	0.55	0.83	0.85	1.02	1.01	1.02	1.02	0.89	0.90	0.90
	0.80	0.87	0.89	1.02	1.01	1.01	1.00	0.92	0.90	0.92
	1.00	0.88	0.89	1.01	1.02	1.01	1.02	0.90	0.93	0.90
	1.05	0.89	0.91	0.89	0.95	0.90	0.92	0.89	0.88	0.87
	1.10	0.90	0.91	0.90	0.90	0.90	0.89	0.88	0.87	0.87
	1.50	0.90	0.89	0.88	0.88	0.87	0.86	0.87	0.85	0.85

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0158

【補正方法】変更

【補正内容】

【0158】

【表5】

表2-4

HHRB 劣化換算効率		C1								
		0.10	0.18	0.20	0.50	0.70	0.90	0.95	1.20	1.50
C2	0.01	0.82	0.82	0.80	0.81	0.81	0.83	0.82	0.82	0.82
	0.015	0.81	0.85	0.86	0.82	0.83	0.88	0.85	0.83	0.82
	0.02	0.83	0.86	1.00	1.01	1.01	1.02	0.86	0.85	0.87
	0.55	0.87	0.85	1.00	1.02	1.02	1.02	0.89	0.87	0.88
	0.80	0.88	0.90	1.00	1.01	1.02	1.01	0.88	0.88	0.88
	1.00	0.85	0.89	1.01	1.02	1.01	1.02	0.98	0.88	0.87
	1.05	0.85	0.86	0.88	0.86	0.89	0.90	0.90	0.88	0.86
	1.10	0.85	0.88	0.88	0.89	0.87	0.87	0.88	0.86	0.85
	1.50	0.89	0.85	0.86	0.84	0.85	0.86	0.89	0.90	0.87

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0159

【補正方法】変更

【補正内容】

【0159】

【表6】

表2-5

湿度 劣化係数		C1								
		0.10	0.18	0.20	0.50	0.70	0.90	0.95	1.20	1.50
C2	0.01	0.82	0.82	0.80	0.80	0.80	0.79	0.79	0.78	0.80
	0.015	0.82	0.81	0.83	0.82	0.84	0.82	0.83	0.85	0.82
	0.02	0.82	0.84	1.00	1.01	1.02	1.00	0.85	0.86	0.89
	0.55	0.84	0.86	1.01	1.02	1.00	1.02	0.85	0.86	0.84
	0.80	0.84	0.86	1.01	1.02	1.00	1.01	0.86	0.85	0.84
	1.00	0.88	0.89	1.00	1.00	1.01	1.00	0.89	0.87	0.86
	1.05	0.86	0.85	0.84	0.86	0.85	0.84	0.85	0.86	0.87
	1.10	0.85	0.86	0.85	0.84	0.86	0.84	0.85	0.86	0.82
	1.50	0.89	0.85	0.86	0.83	0.84	0.87	0.8	0.85	0.84

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0171

【補正方法】変更

【補正内容】

【0171】

【表7】

表3-1

SUS処理	圧延処理／光即焼鈍または焼鈍・酸洗
エッチング	有または無
スキンプラス圧延	有または無
表面研磨	機械研磨（ベルト研磨またはバフ研磨またはパレル研磨） 電界研磨 研磨無し
表面処理	フッ硝酸（HF：HNO ₃ ：H ₂ O＝1：3：1～15） 超音波5～300秒間
裏面金属反射層	Al 50～100nm 基板温度RT～100℃
透明導電層	ZnO 0.5～2.0μm 基板温度 200℃
導電層処理	RFプラズマエッチング ガスエッチング 上記エッチング＋アニール
n1層	a-Si 厚さ 20nm
RF-i1層	a-Si 厚さ 10nm
MW-i1層	a-SiGe 厚さ 60nm
RF-i1層	a-Si 厚さ 18nm
p1層	μc-Si 厚さ 15nm
n2層	a-Si 厚さ 10nm
RF-i2層	a-Si 厚さ 10nm
MW-i2層	a-SiGe 厚さ 50nm
RF-i2層	a-Si 厚さ 18nm
p2層	μc-Si 厚さ 15nm
n3層	a-Si 厚さ 10nm
RF-i3層	a-Si 厚さ 90nm
p3層	μc-Si 厚さ 20nm
透明電極	ITO 厚さ75nm
集電電極	Cuワイヤ 太さ50μm

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】符号の説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【符号の説明】

101、201	基板	514、515、524、527、528、530、531	供給バルブ
102、202	裏面金属反射層	516、517、532、533	マスフローコントローラー
103、203	透明導電層	600	堆積装置
104、204、207、210	n型半導体層	601	ロードロック室
105、205、208、211	i型半導体層	602、603、604	搬送室
106、206、209、212	p型半導体層	605	アンロード室
107、213	透明電極	606、607、608、609	ゲートバルブ
108、214	集電電極	610、611、612	基板加熱ヒーター
501、520	処理室	613	基板搬送レール
502、522	基板	631～634、641～644、651～655、661～666、671～674、681～684	ストップバルブ
503、521	ヒーター	636～639、656～660、676～679	マスフローコントローラー
504、508	ターゲット	617、618、619	堆積室
506、510、526	電源	620、621	電極
525	電極	622、623、624	RF電源
507、511	シャッター	628	バイアス電極
512、529	圧力計	649	ガス供給管
513、523	コンダクタンスバルブ	650	シャッター
		729	送り出し室

730 巻き取り室
 701~713 堆積室
 714 分離通路
 715 原料ガス入り口
 716 排気口
 717 RF電極
 718 マイクロ波アブリケーター
 719 掃気ガス入り口
 720 バイアス電極

* 721 送り出しロール
 722、724 ガイドローラー
 723 巻き取りロール
 【手続補正8】
 【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図7
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 * 【図7】

